

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 070**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04744186 .0**
96 Fecha de presentación: **30.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1651566**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Partículas de sílice amorfa que tienen altas capacidades de absorción de aceite**

30 Prioridad:
05.08.2003 JP 2003286635

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.04.2012

73 Titular/es:
**DSL JAPAN CO. LTD.
12F SHINJUKU MONOLITH, 2-3-1 NISHI-
SHINJUKU
SHINJUKU-KU, 163-0938 TOKYO, JP**

72 Inventor/es:
**NISHI, Shugo y
TOKUNAGA, Tatsuya**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 378 070 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Partículas de sílice amorfa que tienen altas capacidades de absorción de aceite

La presente invención se refiere a partículas de sílice amorfa que tienen altas capacidades de absorción de aceite, a un procedimiento para su preparación, y a su uso. Más particularmente, la presente invención se refiere a las partículas de sílice amorfa con absorción de aceite de más de 400 ml/100 g, según se mide mediante JISK 6217-4 (un negro de humo para caucho – características básicas). El valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno. El radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 20 nm o más.

La sílice se usa para aplicaciones en una gran diversidad de campos, incluyendo como una carga reforzante para caucho, un vehículo para productos agroquímicos, un absorbente químico, una carga para fabricar papel, un agente de deslustrado para material de revestimiento, etc., de acuerdo con sus características físicas y químicas, que difieren para cada aplicación, lo cual exige la comercialización de muchos tipos de sílice.

Entre estas aplicaciones, se requiere una alta absorbancia de aceite para el sílice usada en agentes absorbentes químicos (adsorbentes y que absorben aceite), tales como productos farmacéuticos, productos agroquímicos, medicinas para animales, agentes de baño, cargas para fabricar papel, agentes de revestimiento para el papel especial, agentes para formar composiciones de resina, agentes de deslustrado para materiales de revestimiento, o similares.

Como ejemplo de las partículas de sílice amorfa que tienen una elevada absorbancia de aceite, en el documento Shiyou JP 58-88117A (1983), se ha mencionado una sílice amorfa que tiene 400 a 600 m^2/g de superficie específica y un valor de 340 a 380% de DBP, en el que la sílice amorfa se obtuvo añadiendo simultáneamente una disolución acuosa de silicato de sodio y ácido sulfúrico mientras se aplica una fuerza de cizallamiento a un pH de 6 a 7, pulverizando y secando. En Kuhlmann et al. documento JP 2002-255534, se han mencionado partículas de sílice amorfa que tienen una absorción de aceite de 380 a 420 g/100 g (362 a 420 g/100 (362 a 400 ml/100 g cuando la unidad se convierte en ml/100 g), en el que las partículas de sílice amorfa se obtuvieron mejorando el contenido de agua de la torta filtrada y el método de secado (secador ultrarrápido centrífugo). Además, en el documento Hei JP H01-320215 (1989), se ha mencionado la sílice muy absorbente de aceite, que tiene la superficie específica de 150 a 350 m^2/g y una absorción de aceite de 300 a 400 ml/100 g, en el que la sílice se obtuvo acelerando el crecimiento y las aglomeraciones adecuadas de partículas a la vez que se aplica fuerza de cizallamiento a estas partículas en el momento del envejecimiento después de una reacción de primera etapa de una disolución acuosa de silicato de sodio y un ácido mineral, mezclando el lodo de sílice con tensioactivo catiónico, pulverizando y secando.

Sin embargo, puesto que los agentes adsorbentes químicos (absorbentes y adsorbentes de aceite), tales como productos farmacéuticos, productos agroquímicos, medicinas para animales, agentes de baño, tienen que tener un tamaño más compacto y funciones avanzadas, es un problema importante el aumento del comportamiento de absorción de aceite de las partículas de sílice amorfa como el adsorbente. Esto es, el aumento del ingrediente activo y la compactación del tamaño con la misma cantidad de agente químico se puede realizar aumentando la adsorción de agente químico líquido a la sílice amorfa, de manera que se puede esperar una reducción de costes administrativos o costes logísticos y una mejora de la manipulación de los consumidores. En las partículas de sílice mencionadas anteriormente, todas estas partículas de sílice tienen absorciones de aceite de 400 ml/100 g o menos, pero se ha deseado una mejora adicional desde el punto de vista de la sílice muy absorbente de aceite.

Además, la sílice amorfa, especialmente la sílice de sedimentación, tiene un gran volumen y requiere mucho trabajo de mezclado con el papel o el material de revestimiento como carga para la obtención de papel, un agente de revestimiento para papel especial o un agente de deslustrado para un material de revestimiento. Además, la cantidad de mezclado también está limitada, requiriendo así una solución para estos problemas.

Por lo tanto, fue un objeto de la presente invención proporcionar una nueva sílice capaz de resolver al menos algunos de los problemas mencionados anteriormente. La intención tiene por objeto asimismo proporcionar un procedimiento para la preparación de la sílice de la invención.

Para resolver los problemas mencionados anteriormente, se llevaron a cabo investigaciones concienzudas y, como resultado, se descubrió que se podían obtener partículas de sílice amorfa que tienen una absorción de aceite de 400 ml/100 g o más haciendo que las partículas de sílice amorfa tengan una absorción de aceite de 340 ml/100 g o más, y cociendo estas partículas de sílice a 200 a 990°C.

La presente invención proporciona por lo tanto sílice amorfa y un procedimiento para su fabricación como se define en las reivindicaciones y la descripción de la presente invención.

La presente invención proporciona partículas de sílice amorfa en las que la absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (un negro de humo para caucho – características básicas) es más de 400 ml/100 g, el valor máximo de

$\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es $250 \text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 20 nm o más.

5 La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar sílice amorfa de la invención, en el que al menos una sílice amorfa que tiene una absorción de aceite de al menos $340 \text{ ml}/100 \text{ g}$ se cuece a $200\text{-}990^\circ\text{C}$, preferiblemente $200\text{-}900^\circ\text{C}$.

La presente invención también proporciona el uso de sílice amorfa de acuerdo con la invención, por ejemplo como agente de deslustrado, adsorbente (vehículo para productos farmacéuticos o agroquímicos), extendedor, o carga de diversos cauchos o similares.

10 La presente invención proporciona adicionalmente agentes de deslustrado y adsorbentes para productos farmacéuticos y productos agroquímicos que comprenden las partículas de sílice amorfa de la invención.

15 Se inventan partículas de sílice amorfa, en las que la absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (un negro de humo para caucho – características básicas) es más de $400 \text{ ml}/100 \text{ g}$, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es $250 \text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 20 nm o más. Puesto que estas partículas de sílice amorfa tienen una alta absorción de aceite, es posible incrementar el efecto de absorción de productos farmacéuticos o productos agroquímicos o el efecto de deslustrado con una pequeña cantidad cuando estas partículas se usan como el adsorbente del producto farmacéutico o producto agroquímico o el agente de deslustrado para material de revestimiento o similar.

20 Aunque un silicato alcalino que es una materia prima de estas partículas de sílice amorfa de la presente invención no está limitado especialmente, pueden usarse los siguientes, a saber, silicato de sodio o silicato de potasio, tal como vidrio soluble estandarizado de acuerdo con JIS como producto industrial, un silicato alcalino producido por reacción de una sílice muy reactiva con una disolución de hidróxido de un metal alcalino, o similar, en el que la sílice reactiva se recupera de una materia prima arcillosa, tal como arcilla ácida o similar. Cuando el silicato alcalino anterior se usa como disolución acuosa, la concentración de sílice de la disolución acuosa no está especialmente limitada, pero por regla general es 1 a 30% en peso, preferiblemente 2 a 20% en peso, y más preferiblemente $2,5$ a 10% en peso. Cuando la concentración es menor que 1% en peso, la eficiencia de producción disminuye, y aumentan las desventajas económicas. Cuando la concentración es mayor que 30% en peso, la viscosidad de la disolución de reacción se hace alta, la reacción pierde uniformidad, y por tanto la manipulación del lodo de sílice después de la reacción llega a hacerse muy difícil. Adicionalmente, la relación molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, en el que M es un metal alcalino, es $2:1$ a $4:1$ por regla general, y preferiblemente $2,5:1$ a $3,5:1$. Estas relaciones molares se denominan diatomea nº 2, diatomea nº 3, diatomea nº 4, o similares. En general, se usa generalmente la diatomea nº 3 por su efectividad en costes.

35 Como el ácido mineral usado para neutralización en la fabricación de las partículas de sílice amorfa, se puede usar agua carbonatada, gas carbonatado, ácido acético, un ácido de Lewis, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, o similares, aunque no está especialmente limitado. En particular, se usa preferiblemente el ácido sulfúrico desde el punto de vista de equipo y economía. La concentración de la disolución acuosa de ácido mineral es generalmente 5 a 75% en peso, preferiblemente 10 a 60% en peso, y más preferiblemente 10 a 45% en peso.

40 Como método para obtener las partículas de sílice amorfa de la presente invención, aunque no está especialmente limitado, se puede usar el método conocido habitualmente para obtener la sílice amorfa convencional, en el cual se neutraliza con un ácido una disolución acuosa de silicato de metal alcalino.

45 Por ejemplo, se puede usar un método de gel, un método de precipitación, o una combinación de estos métodos. Cuando se usan juntos estos métodos, es necesario controlar los crecimientos y las aglomeraciones de las partículas de sílice amorfa, que se usan como un núcleo generado por la reacción de la primera etapa, y las partículas de sílice envejecidas después de esta generación. Es decir, es necesario decidir las condiciones para fabricar la sílice, considerando el tamaño de partícula o el tamaño de poros de las partículas de sílice usadas como núcleo, y el tamaño de partículas y el tamaño de poros de las partículas de sílice después de envejecimiento. Como método para la neutralización poniendo en contacto ambas materias primas, aunque no está limitado especialmente, existen dos métodos, a saber, el método en el cual se añade una de las materias primas a la disolución acuosa de otra materia prima mientras se agita, y el método en el cual ambas disoluciones de las materias primas se ponen simultáneamente en contacto en las condiciones fijadas. A continuación se muestran algunos ejemplos de producción de la sílice.

55 En una realización preferida de la invención, las partículas de sílice amorfa de la presente invención se prepararon mediante un procedimiento en el que primero se neutralizan una disolución acuosa de silicato alcalino y una disolución acuosa de ácido mineral a un pH de 2 a 10 para producir directamente un lodo de sílice que tiene 2 a 10% en peso de concentración de sílice. O bien, se prepara un lodo de sílice por neutralización de la disolución acuosa

de silicato alcalino y la disolución acuosa de ácido mineral que tiene 5 a 30% en peso de concentración de sílice, dejando 30 minutos o más por lo general. La temperatura de neutralización es preferiblemente 50°C o menos para formar sílice que tiene una textura uniforme, aunque no está limitada especialmente. Adicionalmente, la neutralización se puede llevar a cabo al tiempo que se aplica la fuerza de cizallamiento por medio de un pulverizador de tipo húmedo o similar, de acuerdo con las necesidades.

Después de lavar la sílice obtenida, se puede llevar a cabo un tratamiento térmico para un ajuste de la humedad y un ajuste de poros de acuerdo con las necesidades. La temperatura del tratamiento térmico está generalmente en el intervalo de 40 a 200°C, preferiblemente de 70 a 190°C, y más preferiblemente de 100 a 170°C. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un autoclave, y el tiempo del tratamiento térmico se puede ajustar de acuerdo con el radio máximo de poros. El tiempo es generalmente 5 minutos a 30 horas, preferiblemente 30 minutos a 20 horas, y más preferiblemente 1 hora a 15 horas.

Después de eso, el lodo de sílice se puede pulverizar en estado húmedo a fin de tener un tamaño medio de partículas de 500 μm o menos, preferiblemente 2 a 200 μm , y más preferiblemente 3 a 100 μm , de acuerdo con las necesidades. El lodo de sílice se puede pulverizar de forma basta antes del tratamiento térmico, o durante el tratamiento térmico, según sea el caso, pero la eficiencia de la filtración es insuficiente, y el lodo de sílice se puede aglomerar de nuevo cuando se comprime durante la filtración, por lo que en este caso el lodo de sílice se tiene que volver a pulverizar después de la filtración.

En cuanto a la pulverización de tipo húmedo, se puede aplicar un método conocido habitualmente. Por ejemplo, puede ser adecuado un molino de perlas, tal como un molino Dyno fabricado por WAB Company, una mezcladora de elevado cizallamiento fabricada por Silverson Company, una homomezcladora o un molino de línea fabricado por Tokushukika Company, o similares. Si se dispone de una fuerza de cizallamiento de alta velocidad, también se pueden usar otros pulverizadores de tipo húmedo.

La temperatura en el momento de la pulverización de tipo húmedo no está limitada particularmente, pero cuando la pulverización se lleva a cabo durante la reacción o el tratamiento térmico, se puede llevar a cabo a la misma temperatura. Sin embargo, cuando la pulverización se lleva a cabo después de terminar el ajuste del tamaño de poros, la temperatura del lodo debe ser menor que 50°C, a fin de reducir la aglomeración entre partículas.

Después de eso, la sílice amorfa predeterminada se puede obtener filtrando el lodo de sílice y secando. Como método de secado, se puede usar el método conocido habitualmente, tal como secado al aire o secado por pulverización. En general, cuando se desea una sílice con alta absorción de aceite, se usa preferiblemente un secador de pulverización o un secador ultrarrápido centrífugo capaz de secar durante un tiempo breve. En el caso del secador de pulverización, se usan generalmente dos métodos para atomizar finamente el lodo, a saber, uno que utiliza un disco de pulverización (atomizador), usando el otro una boquilla de dos fluidos, pero que no se usa particularmente en la presente invención. Además, cuando el lodo se seca por medio del secador de pulverización, se pueden producir partículas sólidas prácticamente esféricas. La temperatura del aire caliente del secador de pulverización es 80 a 600°C, preferiblemente 100 a 500°C, y más preferiblemente 120 a 450°C. Con objeto de mejorar la absorción de aceite, es más ventajoso que la temperatura del aire caliente sea alta; sin embargo, cuando la temperatura es 600°C o mayor, el coste de producción del secador resulta elevado a fin de tener resistencia térmica y un diseño especial de instalación. Por otra parte, cuando la temperatura es 100°C o menos, la eficiencia de producción es insuficiente. En particular, se puede optimizar con la relación entre la eficiencia del secador de pulverización y la velocidad de pulverización, pero por regla general es preferible el intervalo de temperatura mencionado anteriormente. Además, la humedad se puede eliminar fácilmente de la superficie de las partículas en una fase acuosa, y la contracción de las partículas de sílice amorfa durante el proceso de secado se puede controlar eficazmente por adición al lodo de un agente tensioactivo catiónico, tal como cloruro de alquildimetil-bencil-amonio o similar, antes del secado de acuerdo con las necesidades, de forma que se puede incrementar la absorción de aceite.

Mediante el método de producción mencionado anteriormente, se pueden obtener partículas de sílice amorfa que tienen una absorción de aceite de 340 ml/100 g o más. Existe una correlación entre la absorción de aceite y el contenido de humedad en general, y la absorción de aceite es más elevada cuando se disminuye el contenido de humedad en la misma sílice amorfa. Sin embargo, la eliminación sola de la humedad no es suficiente para incrementar la absorción de aceite. Después de una apasionada investigación, se encontró que la absorción de aceite se incrementó notablemente cociendo las partículas de sílice amorfa obtenidas de esta manera, y después se pudieron obtener las partículas de sílice amorfa que tienen la absorción de aceite de más de 400 ml/100 g. La temperatura de cocción es 200 a 990°C, preferiblemente 200 a 950°C, más preferiblemente 200 a 900°C, e incluso más preferiblemente 300 a 900°C. Además, el tiempo de cocción es preferiblemente 1 minuto a 10 horas, y más preferiblemente 10 minutos a 5 horas, aunque cambia con la temperatura de cocción. No está clara la razón del por qué la absorción de aceite aumenta notablemente por la cocción. Sin embargo, se supone que el poro se aglomera por la cocción mientras mantiene la estructura básica de las partículas de sílice amorfa, y aumenta el poro de tamaño comparativamente grande. Como equipo para la cocción, se puede usar el equipo convencional, tal como un

horno de cocción, horno de cerámica giratorio o similar.

5 En una segunda realización preferida de la invención, las partículas de sílice amorfa de la presente invención se prepararon mediante un procedimiento en el que la disolución acuosa de silicato alcalino y la disolución acuosa de ácido mineral se neutralizan en un pH de 5 a 10 para hacer que el lodo de sílice tenga una concentración de sílice 2 a 10% en peso. En este caso, los tipos, las concentraciones y el método de neutralización de la disolución acuosa de silicato alcalino y la disolución acuosa de ácido mineral son los mismos que en el método mencionado anteriormente. La temperatura de neutralización es preferiblemente 30°C o más, más preferiblemente 50°C o más, y de modo adicionalmente preferible 70°C o más, aunque no está limitada especialmente. Cuando la temperatura es menor que 30°C, la velocidad de reacción es lenta, y de este modo no es eficiente. Adicionalmente, la neutralización se puede realizar mientras se aplica la fuerza de cizallamiento por medio del pulverizador de tipo húmedo mencionado anteriormente o similar, de acuerdo con las necesidades. Después de eso, el lodo de sílice generado se puede envejecer de acuerdo con sus propiedades físicas. Las condiciones del grado de neutralización, la temperatura de neutralización y la concentración de la disolución de silicato de sodio en el método de la presente invención están correlacionadas de forma compleja con las condiciones de envejecimiento, y de este modo las condiciones no se pueden decidir globalmente.

10 En cuanto a las condiciones de envejecimiento generales, el pH es 6 a 12, la temperatura es 50 a 130°C, y el tiempo de reacción es 3 a 180 minutos. Preferiblemente, el pH es 7 a 11,5, la temperatura es 60 a 110°C y el tiempo de reacción es 3 a 165 minutos. Más preferiblemente, el pH es 8 a 11, la temperatura es 65 a 100°C y el tiempo de reacción es 5 a 150 minutos. De modo especialmente preferible, el pH es 8 a 11, la temperatura es 70 a 100°C y el tiempo de reacción es 5 a 140 minutos. Además, la sílice se puede envejecer mientras se aplica una fuerza de cizallamiento usando el pulverizador de tipo húmedo mencionado anteriormente o similar, de acuerdo con las necesidades.

25 Adicionalmente, como la reacción de la segunda etapa, el ácido mineral se puede añadir simultáneamente al lodo producido por la reacción de la primera etapa mientras se añade la disolución acuosa de silicato de sodio. En este caso, aunque la concentración del ácido mineral añadido para la reacción de la segunda etapa está dentro del mismo intervalo de concentraciones que la de la reacción de la primera etapa, es preferible que la concentración de la disolución acuosa de silicato de sodio esté dentro del mismo intervalo que la de la reacción de la primera etapa o menor. Adicionalmente, el pH en la reacción de la segunda etapa se fija preferiblemente por regla general en 4 a 10, preferiblemente en 6 a 10, y más preferiblemente 7 a 9,5.

30 Después de eso, el pH del lodo de sílice obtenido se ajusta a 4 o menos, preferiblemente 3 o menos, y seguidamente la reacción de la segunda etapa se detiene. De acuerdo con las necesidades, el lodo se diluye con agua, y las partículas gruesas se separan por medio de una bomba giratoria y un hidrociclón en caso necesario, y después de eso, el lodo se filtra y se lava. Esta filtración y lavado se pueden llevar a cabo usando un instrumento comúnmente conocido, tal como una prensa de filtro, un filtro giratorio o similar.

35 La torta de filtración obtenida de este modo se pulveriza para tener el tamaño adecuado, y se suspende nuevamente llevando a cabo el secado al aire o agitando mientras se añade agua. Después de eso, la disolución de lodo se puede secar por medio del secador de pulverización, el secador de boquilla o similar. La distribución de tamaños de partículas especificada se puede ajustar usando el secador. Esta distribución se puede ajustar de acuerdo con el tipo de secador y la selección de una presión de pulverización aplicada. A fin de producir la sílice especialmente muy absorbente de aceite, el secado se lleva a cabo preferiblemente por medio del secador de pulverización. Cuando se usa el secador de pulverización, el secado se puede llevar a cabo en las mismas condiciones que las condiciones mencionadas anteriormente.

45 Mediante el método de obtención mencionado anteriormente, se pueden obtener las partículas de sílice amorfa que tienen la absorción de aceite de 340 ml/100 g o más. Las partículas de sílice amorfa que tienen la absorción de aceite de más de 400 ml/100 g se pueden obtener cociendo las partículas de sílice amorfa obtenidas. La temperatura de cocción es 200 a 990°C, preferiblemente 200 a 950°C, más preferiblemente 200 a 900°C, e incluso más preferiblemente 300 a 900°C, especialmente preferida 400 a 900°C. Además, el tiempo de cocción es preferiblemente 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente 10 minutos a 5 horas, aunque cambia con la temperatura de cocción.

50 Además, en cuanto al pH de la sílice obtenida, el pH adecuado se cambia de acuerdo con la aplicación. Más particularmente, cuando la sílice se usa como el adsorbente para productos farmacéuticos o agroquímicos, el pH influye en la estabilidad de un ingrediente activo farmacéutico, tal como vitamina E o similar, o un ingrediente activo agroquímico, tal como un agente organofosforado o similar, y es muy importante. El pH de las partículas de sílice amorfa cuando se usan como el adsorbente de productos farmacéuticos o agroquímicos es generalmente 3 a 10, preferiblemente 4 a 9, y más preferiblemente 5 a 8. Sin embargo, los productos farmacéuticos o agroquímicos adsorbidos en la sílice se pueden estabilizar aplicando la sílice ajustada, de acuerdo con cada caso, es decir, aplicando la sílice ajustada a ácido en el caso de que el compuesto sea estable en medio ácido, y aplicando la sílice ajustada a agentes alcalinos en el caso de que el compuesto sea estable en medio alcalino. En cuanto al método

para ajustar el pH, existen dos métodos, a saber, un método que ajusta el pH del lodo de sílice antes del secado, y un método que ajusta el pH añadiendo amoníaco gaseoso o similar después del secado.

5 La sílice amorfa de la invención se puede obtener mediante un método descrito anteriormente, y se caracteriza porque su absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (un negro de humo para caucho – características básicas) es más de 400 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 20 nm o más.

10 En la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, preferiblemente 500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, más preferiblemente 1000 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, e incluso más preferiblemente 1500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, lo más preferible 2000 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, especialmente preferido 2500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más. Cuando el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es menor que 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$, hay una estructura notablemente abierta, de manera que el efecto del incremento de la absorción de aceite mediante cocción es bajo.

15 Además, el radio máximo de poros es 20 nm o más, preferiblemente 25 nm o más, más preferiblemente 30 nm o más. Cuando el radio máximo de poros es menor que 3 nm, el tamaño de las partículas es pequeño, de manera que el poro puede desaparecer durante la cocción. Adicionalmente, el máximo del radio máximo de poros es 100 nm debido a la medición.

20 Las partículas de sílice amorfa de la invención exhiben una absorción de aceite, medida mediante JISK6217-4 (un método de Brabender), en la cual se determina la absorción de aceite de DBP (ftalato de dibutilo). La absorción de aceite de la sílice amorfa de la presente invención (una velocidad de caída de 4 ml/minute) es mayor que 400 ml o más por 100 g de las partículas de sílice amorfa (400 ml/100 g), preferiblemente 405 ml (405 ml/100 g) o más, y más preferiblemente 410 ml (410 ml/100 g) o más.

25 La superficie específica de BET es una de las propiedades básicas de la sílice amorfa, e influye en la absorción de aceite, en la transparencia de las partículas y en la manipulación de las partículas de sílice amorfa. La sílice amorfa de la invención puede exhibir una superficie específica de BET en el intervalo de 50 a 800 m^2/g , preferiblemente 100 a 700 m^2/g , más preferiblemente 140 a 650 m^2/g , e incluso más preferiblemente 150 a 600 m^2/g . Cuando la superficie específica de BET es menor que 50 m^2/g , el efecto de deslustrado puede disminuir, puesto que hay pequeñas cantidades del poro de tamaño grande para disminuir la transparencia de las partículas de sílice amorfa. Por otro lado, cuando la superficie específica de BET es mayor que 800 m^2/g , el tamaño de poros es muy pequeño, de forma que el comportamiento de absorción se reduce, aunque aumenta la transparencia.

35 La sílice amorfa obtenida mediante los métodos descritos anteriormente se puede comercializar como tal, pero el tamaño de partículas de la sílice se puede ajustar de acuerdo con la aplicación. El tamaño de partículas se puede ajustar llevando a cabo una clasificación en seco después de la pulverización. Por lo que respecta al pulverizador, el mismo no está limitado especialmente, y se pueden usar todos los pulverizadores conocidos habitualmente, por ejemplo un pulverizador de tipo de impacto de corriente de aire, tal como Jet-O-Mizer o similar, un molino de martillos, tal como un atomizador o similar, un molino de alfileres, tal como un clasificador centrífugo o similar. Como clasificador, aunque el mismo no está limitado especialmente, es adecuado un clasificador seco, tal como un Microplex, un turbo-clasificador o similar, cuando se requiere una clasificación precisa. Por otro lado, el lodo de sílice después del lavado se puede secar después de la clasificación por medio de un clasificador húmedo, tal como un clasificador de precipitación, un clasificador hidráulico, un clasificador mecánico, un clasificador centrífugo o similar. En la presente invención, es efectivo el método de secado por pulverización.

45 Más particularmente, cuando la sílice se usa como la carga para un papel de impresión por chorro de tinta, el agente de deslustrado, un agente antibloqueo o similar, es importante el ajuste del tamaño de partícula, como se indica en muchas patentes y documentos.

50 La sílice amorfa de la invención puede exhibir por lo tanto un tamaño mediano que está basado en el volumen y el tamaño medio de partículas dentro de un intervalo de 0,5 a 40 μm , preferiblemente de 0,75 a 30 μm , más preferiblemente 1 a 25 μm , e incluso más preferiblemente 1 a 20 μm , lo más preferible 1 a 15 μm , especialmente preferido 1 a 9 μm .

55 La densidad aparente es una propiedad física muy importante en la manipulación de las partículas de sílice amorfa. La sílice de la invención se puede caracterizar por lo tanto por una densidad aparente en el intervalo de 20 a 200 g/l, preferiblemente 30 a 150 g/l, más preferiblemente 40 a 125 g/l, y adicionalmente de forma preferible 50 a 120 g/l. Cuando la densidad aparente es menor que 20 g/l, la manipulación es difícil dado que el volumen llega a hacerse muy alto, y cuando la densidad aparente es mayor que 200 g/l, la absorción de aceite puede reducirse.

Las propiedades físicas y químicas mencionadas anteriormente de la sílice amorfa de la invención se pueden

combinar de modo independiente. En los siguientes párrafos se describen combinaciones particularmente preferidas.

Las propiedades físicas de las partículas de sílice amorfa de la presente invención son las siguientes, es decir, la absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (el negro de carbono para caucho – características básicas) es mayor que 400 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de poros es 20 nm o más. Más preferiblemente, la absorción de aceite es 405 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es 500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, y el radio máximo de poros es 20 nm o más. Incluso más preferiblemente, la absorción de aceite es 410 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es 1000 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, y el radio máximo de poros es 20 nm o más.

Más particularmente, las propiedades físicas de las partículas de sílice amorfa de la presente invención son las siguientes, es decir, la absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (el negro de carbono para caucho – características básicas) es mayor que 400 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, el radio máximo de poros es 20 nm o más, la superficie específica de BET es 50 a 800 m^2/g , el tamaño medio de partículas es 0,5 a 40 μm , y la densidad aparente es 20 a 200 g/l. Preferiblemente, la absorción de aceite es 405 ml/100 g o más, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es 500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, el radio máximo de poros es 20 nm o más, la superficie específica de BET es 100 a 700 m^2/g , el tamaño medio de partículas es 0,75 a 30 μm , y la densidad aparente es 30 a 150 g/l. Más preferiblemente, la absorción de aceite es 410 ml/100 g o más, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es 1000 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, el radio máximo de poros es 20 nm o más, la superficie específica de BET es 140 a 650 m^2/g , el tamaño medio de partículas es 1 a 25 μm , y la densidad aparente es 40 a 125 g/l. Incluso más preferiblemente, la absorción de aceite es 410 ml/100 g o más, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es 1500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más, el radio máximo de poros es 20 nm o más, la superficie específica de BET es 150 a 600 m^2/g , el tamaño medio de partículas es 1 a 20 μm , y la densidad aparente es 50 a 100 g/l.

Se inventaron las partículas de sílice amorfa muy absorbentes de aceite. En cuanto a las partículas de sílice amorfa de la presente invención, dado que tienen alta absorbancia, una gran cantidad líquidos, tales como productos agroquímicos, alimentos, cosméticos, perfume, detergente, vitamina líquida (especialmente vitamina E), o similares, se puede pulverizar con una pequeña cantidad del polvo de sílice amorfa. Puesto que las partículas de sílice de la presente invención tienen una alta absorbancia de aceite, se puede usar como agente de deslustrado para materiales de revestimiento o similares, como extendedor de productos agroquímicos, y como agente reforzante de diversos cauchos.

La principal aplicación de las partículas de sílice amorfa de la presente invención es por lo tanto el uso como agente de deslustrado, vehículo respectivamente adsorbente de líquidos y como agente reforzante para diversos cauchos.

Las sílices de la invención se pueden usar en particular en el campo de productos farmacéuticos, productos agroquímicos y agentes de baño, como adyuvante de pulverización del componente líquido de vitamina A, vitamina E, un piretroide, un agente organofosforado, un componente de extracción de medicina de hierbas, o similar, como el extendedor, el agente que previene el apelmazamiento, el agente mejorador de la fluidez, o un auxiliar de la pulverización. Por ejemplo, cuando se pulveriza la vitamina E, la vitamina E de preferiblemente 2,4 veces o más en una relación en peso, más preferiblemente 2,6 veces o más, e incluso más preferiblemente 2,8 veces o más, se puede absorber en 100 g de las partículas de sílice amorfa de la presente invención. Adicionalmente, las partículas de sílice se pueden usar como un agente estabilizante ajustando el pH de la sílice de acuerdo con la estabilidad de un ingrediente activo. En el campo de los productos agroquímicos, las partículas de sílice se pueden usar como el agente que previene la precipitación en cada agente flotable, y un agente de reforzamiento de la validez, según los casos, además del uso en los productos agroquímicos y agentes de baño mencionados anteriormente.

Además, las partículas de sílice se usan como auxiliares de la pulverización, como el agente mejorador de la fluidez y como el agente que previene el apelmazamiento del agente tensioactivo, como la carga de un separador de baterías, como el adyuvante de adhesivos, como agente espesante y como adyuvante en pastas dentífricas, como un material base para ajustar la relación molar de silicato de sodio, auxiliares de la pulverización de productos químicos para caucho, como un agente pulverulento mejorador de la fluidez, como agente que previene el apelmazamiento o como un material termoaislante de compuestos refractarios, como modificador de la humedad en sí mismo o como agente de revestimiento para paredes, o como un agente mejorador de la fluidez de chorros, como agente que previene el apelmazamiento y como agente mejorador de la textura en alimentos, o similar.

Adicionalmente, las partículas de sílice amorfa de la presente invención se pueden usar como un vehículo de cromatografía, una base cosmética, un material de revestimiento para piezas electrónicas, un absorbente de la humedad para piezas electrónicas, y otras aplicaciones de las partículas de sílice amorfa.

Cuando las partículas de sílice amorfa de la presente invención se usan como vehículo para los productos agroquímicos, se pueden aplicar a todas las formas de dosificación habitualmente conocidas mezclándolas con un

producto técnico agroquímico, pero sin carácter especialmente limitante. Adicionalmente, en el campo en el que se usa una sílice de precipitación convencional, se pueden usar satisfactoriamente las partículas de sílice amorfa. Por ejemplo, se pueden usar las siguientes formulaciones, a saber, una formulación fina semejante a polvo, tal como gránulos de polvo, gránulos humectables o similares, una formulación semejante a polvo, tal como gránulos, gránulos pulverulentos, gránulos humectables granulares o similares, una formulación sólida tal como un comprimido o similar, una formulación uniforme semejante a una disolución, tal como una disolución, una disolución aceitosa, una emulsión, una microemulsión o similares, o una formulación semejante a un emulsionamiento o a una suspensión, tal como una suspensión en agua, suspensión en aceite, emulsión en agua, emulsión en aceite, microcápsula o similar. Cada formulación se puede obtener mediante materiales compuestos y métodos de producción habitualmente conocidos.

Por ejemplo, en el caso de la formulación sólida, cuando el producto técnico agroquímico es un sólido y el otro componente auxiliar es un sólido, las partículas de sílice se pueden usar, por ejemplo, como el adyuvante de pulverización, el agente mejorador de la fluidez, un agente reductor de la explosión de polvos, un agente que previene el apelmazamiento o similar. Cuando el producto técnico agroquímico es líquido o semi-sólido, o contiene un disolvente o similar en la formulación, las partículas de sílice se pueden usar, por ejemplo, como el adsorbente del producto técnico agroquímico, el disolvente o similar. Además, en el caso de la formulación líquida, las partículas de sílice se pueden usar, por ejemplo, como el modificador de la viscosidad para prevenir la precipitación, o como el agente mejorador de la fluidez del componente sólido mezclado en el líquido. Adicionalmente, en el caso de mezclar el componente sólido después de la pulverización, las partículas de sílice se pueden usar, por ejemplo, como el adyuvante de pulverización, el agente mejorador de la fluidez, el agente reductor de la explosión de polvos o similar.

Un uso adicional particularmente preferido de la sílice de la invención es como agente de deslustrado. Las propias partículas de sílice amorfa se pueden mezclar con el material de revestimiento habitualmente conocido para convertirse en una composición de revestimiento mate. Como material de revestimiento, se pueden usar los materiales de revestimiento habitualmente conocidos y usados, es decir, por ejemplo, un material de revestimiento aceitoso, un material de revestimiento de nitrocelulosa, un material de revestimiento de resina alquídica, un material de revestimiento amino-alquídico, un material de revestimiento de resina vinílica, un material de revestimiento de resina de acrilato, un material de revestimiento de resina epoxi, un material de revestimiento de resina poliéster, un material de revestimiento a base de caucho clorado, o similar. Adicionalmente, además de estos materiales, se puede usar el material de revestimiento que contiene una o más tipos de las siguientes resinas, a saber, una colofonia, un goma de éster, una pentarresina, una resina de cumarona-indeno, una resina a base de fenol, una resina a base de fenol modificada, una resina de base maleica, una resina de base alquídica, una resina de base amínica, una resina de base vinílica, una resina de petróleo, una resina a base de epoxi, una resina a base de poliéster, una resina a base de estireno, una resina de base alquídica, una resina a base de silicona, una resina a base de caucho, una resina a base de cloruro, una resina a base de uretano, una resina a base de poliamida, una resina a base de poliimida, una resina a base de flúor, un barniz japonés natural o sintético, o similar.

Adicionalmente, en cuanto al uso del material de revestimiento, aunque se puede usar arbitrariamente un material de revestimiento de tipo disolución, un material de revestimiento a base de agua, un material de revestimiento curable por rayos ultravioleta, un material de revestimiento en polvo, o similar, la presente invención es especialmente adecuada para un material de revestimiento de tipo disolución y un material de revestimiento a base de agua.

Como disolvente orgánico del material de revestimiento de tipo disolución, se puede usar uno o más de los disolventes siguientes, a saber, un disolvente a base de hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno, xileno o similares, un disolvente a base de hidrocarburos alifáticos, tal como n-heptano, n-hexano, isobar o similar, un disolvente a base de hidrocarburos alicíclicos, tal como ciclohexano o similar, un disolvente a base de cetona, tal como acetona, metiletilcetona, metil-isobutil-cetona, ciclohexanona o similar, un disolvente a base de alcohol, tal como etanol, propanol, butanol, diacetona-alcohol o similar, un disolvente a base de éter, tal como tetrahidrofurano, dioxano o similar, un disolvente a base de Cellosolve, tal como etil-Cellosolve, butil-Cellosolve o similar; un disolvente a base de ésteres, tal como acetato de etilo, acetato de butilo o similar, un disolvente polar aprótico, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido o similar. La concentración del contenido de resina en una disolución del material bruto está comprendida generalmente en el intervalo de 5 a 70% en peso, convenientemente de 10 a 60% en peso.

Adicionalmente, como material de revestimiento a base de agua, se usa un material de revestimiento autoemulsionante o un material de revestimiento emulsionante de tensioactivos, distinto del material de revestimiento de tipo disolución a base de agua. Como resina del material de revestimiento a base de agua, se pueden usar las siguientes resinas que están solubilizadas en agua o autoemulsionadas en el disolvente a base de agua, a saber, una resina alquídica, una resina de poliéster, una resina acrílica, una resina epoxi, o una mezcla de dos o más tipos de estas resinas. En la resina autoemulsionante, la propiedad autoemulsionante se obtiene neutralizando un grupo carboxilo con amoníaco o aminas, o cuaternizando las aminas contenidas. Adicionalmente, también se usan diversas resinas de látex. La concentración de contenido de resina está comprendida generalmente en el intervalo de 10 a 70% en peso, de modo especialmente adecuado de 20 a 60% en peso.

Como el material de revestimiento curable por rayos ultravioleta (UV), se pueden usar las siguientes resinas, a saber, una resina con alto contenido de sólidos, por ejemplo una resina acrílica curable por rayos UV, una resina epoxi curable por rayos UV, una resina de vinil-uretano curable por rayos UV, una resina acrílica-uretano curable por rayos UV, o una resina de poliéster curable por rayos UV. Estas resinas se usan independientemente o mezclando dos o más.

En cuanto al material de revestimiento de polvo, se pueden usar los siguientes, a saber, una resina termoplástica, tal como poliamida, poliéster, una resina acrílica, una resina olefínica, un derivado de celulosa, un poliéter, una resina de cloruro de vinilo o similar, una resina epoxi, una resina epoxi/novolaca, o una resina de poliéster curable por isocianato o epoxi, o similar.

En cuanto a las partículas de sílice amorfa usadas para la presente invención, la superficie de las partículas de sílice se puede revestir o tratar superficialmente con un óxido inorgánico, tal como óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de cinc, óxido de bario, óxido de magnesio, u óxido de calcio, o un agente de acoplamiento tal como un agente de acoplamiento a base de silano, a base de titanio o a base de circonio.

Además, en cuanto a la sílice amorfa de la presente invención, el revestimiento de ceras se puede llevar a cabo con el material requerido usando un jabón metálico, un jabón ácido de resina o diversas resinas. Más particularmente, el tratamiento de cera por una cera de resina a base de olefinas, tal como una cera de polietileno, una cera de polietileno oxidado o una cera de polietileno modificada con ácido, una cera animal y vegetal, una cera de base mineral, o similar, es efectivo para aumentar el efecto de deslustrado o mejorar la resistencia al rayado. El tratamiento de revestimiento se puede llevar a cabo fácilmente añadiendo una emulsión acuosa de la cera a la torta de la sílice amorfa lavada, y mezclando. La relación en peso de la cera tratada superficialmente a la sílice amorfa es 1 a 20%, siendo la sílice amorfa 100%, preferiblemente 3 a 15%.

En la presente invención, las partículas de sílice amorfa se pueden usar no sólo independientemente como agente de deslustrado, sino también para mezclar el material de revestimiento con otra carga o pigmento. En cuanto al componente inorgánico mezclado con el material de revestimiento, se pueden usar los siguientes, a saber, alúmina, atapulgita, caolín, negro de humo, grafito, ácido silícico finamente pulverizado, silicato de calcio, tierra de diatomeas, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, polvo de pizarra, sericita, sílex, carbonato de calcio, talco, polvo de feldespato, disulfuro de molibdeno, barita, vermiculita, tiza, mica, arcilla de pirofilita, yeso, carburo de silicio, circón, perlas de vidrio, bolas de "shirasu", asbesto, fibra de vidrio, fibra de carbono, lana mineral, lana de escorias, triquitas de boro, fibras de acero inoxidable, blanco de titanio, blanco de cinc, óxido rojo, negro de hierro, óxido de hierro amarillo, zeolita, hidrotalcita, litio, aluminio, carbonato, amarillo de titanio, verde de óxido de cromo, azul ultramar, azul de Prusia, o similar.

También se prefiere el uso de las partículas de sílice amorfa de la presente invención como carga para mezclamiento en una resina termoplástica, una resina termoendurecible o diversos cauchos, y especialmente como agente antibloqueo. Como la resina termoplástica en la que la sílice amorfa se mezcla como el agente antibloqueo, es adecuada una resina a base de olefina, y se pueden usar especialmente las siguientes resinas, a saber, polietileno, polipropileno isotáctico o polipropileno sindiotáctico, que tienen densidad baja, media o alta, un polímero a base de polipropileno, que es un copolímero de etileno y α -olefina, polietileno lineal de baja densidad, un copolímero etileno-propileno, polibuteno-1, copolímero etileno-buteno-1, un copolímero propileno-buteno-1, un copolímero etileno-propileno-buteno-1, un copolímero etileno-acetato de vinilo, un copolímero iónico de olefina reticulada (ionómero), copolímero etileno-éster acrílico, o similar. Estas resinas se pueden usar independientemente o en un estado mezclado, mezclando dos o más. Las partículas de sílice amorfa de la presente invención son útiles como agente antibloqueo de la película de resina a base de olefina fabricada usando un catalizador de metaloceno, y pueden resolver la tendencia a la coloración del agente antibloqueo convencional.

Por supuesto, el agente antibloqueo de la presente invención se puede mezclar con otras películas de resina conocidas habitualmente. Por ejemplo, el agente se puede mezclar con una poliamida, tal como nailon 6, nailon 6-6, nailon 6-10, nailon 11, nailon 12 o similar, poliéster termoplástico, tal como poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) o similar, policarbonato, polisulfona, una resina de cloruro de vinilo, una resina de cloruro de vinilideno, una resina vinílica de fluoración, o similar.

Cuando la aplicación es el agente antibloqueo, la relación de mezclamiento de las partículas de sílice a resina termoplástica, en el que la resina termoplástica es 100%, es 0,005 a 10% en peso, con preferencia 0,05 a 3,0% en peso, y de modo más preferible 0,1 a 1,0% en peso.

Las partículas de sílice amorfa de la presente invención se pueden mezclar con la resina termoplástica, diversos cauchos o resina termoendurecible, como carga.

Como polímero elastómero para caucho, por ejemplo, se pueden usar los siguientes, a saber, caucho nitrilo-butadieno (NBR), caucho estireno-butadieno (SBR), caucho de cloropreno (CR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IIB), caucho de butilo, caucho natural, caucho etileno-propileno (EPR); caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), poliuretano, caucho de silicona, caucho acrílico o similar, y adicionalmente, el elastómero termoplástico, tal como un

copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno, un copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno, un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-butadieno-estireno, un copolímero hidrogenado de bloques de estireno-isopreno-estireno, o similar.

5 Como la resina termoendurecible, se pueden usar las siguientes resinas, a saber, una resina de fenol-formaldehído, una resina de furano-formaldehído, una resina de xileno-formaldehído, una resina de cetona-formaldehído, una resina de urea-formaldehído, una resina de melamina-formaldehído, una resina alquídica, una resina de poliéster insaturado, una resina epoxi, una resina de bismaleimida, una resina de cianurato de trialilo, una resina acrílica termoendurecible, una resina de silicona, o una resina mixta de dos o más de estas resinas.

10 Cuando las partículas de sílice amorfa se usan como agente reforzante, las partículas de sílice se pueden mezclar con la resina termoendurecible o elastómero en un intervalo de 0,5 a 20% en peso, y preferiblemente 2 a 10% en peso, en el que la resina termoendurecible o elastómero es 100%.

15 Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, la sílice amorfa de la invención se puede usar como un agente elevador del efecto antiespumante para un material desespumante, un agente mejorador de la fluidez o un agente que previene el apelmazamiento de un agente de polvo extintor de incendios, un agente mejorador de la estabilidad al almacenamiento del agente mejorador de la fluidez o preventivo del apelmazamiento de diversos polvos o similar, una carga de tinta de impresión, un agente preventivo del emborronamiento de una tinta de periódico, un adsorbente de purificación, un agente adyuvante de filtros para adsorber proteínas tales como cerveza o similar, la pulverización del componente líquido en alimentos, un extendedor lácteo, un concentrado de grasa, una
20 leche en polvo, urea para bebidas, un agente que previene el apelmazamiento de una sustancia apelmazante tal como una mezcla natural o similar, un adsorbente de aceite o grasa de una comida para peces, un agente que previene la sinterización, un agente que previene el bloqueo para la industria de plásticos o una película de soplado, tal como polietileno, polipropileno, PVC, caucho de silicona HTV, una resina de melamina, una resina fenólica, una resina de fenol-melamina o similar, un agente que previene las manchas originadas en las piezas o equipo debido a la migración de aditivos, una carga para caucho de policloropreno, caucho termoplástico, caucho de silicona, o las
25 resinas mencionadas anteriormente, un agente mejorador de las características mecánicas de estos materiales para suelos, un agente mejorador de las características de medida o agente que previene el apelmazamiento de estos compuestos moldeados, un adyuvante adhesivo, un agente mejorador de la resistencia al desgaste, un agente mejorador de la resistencia térmica/estabilidad dimensional de suelas de crepé TR, un agente que previene el apelmazamiento de un material previamente moldeado de gránulos de poliestireno espumado, y un agente formador de núcleos de un patrón constitutivo de una película secundaria moldeada de espuma de estireno. Además, en una
30 laca, pintura de barniz, y mezclas de estas pinturas, las partículas de sílice amorfa de la presente invención se usan como un sustituto parcial de óxido de titanio o un pigmento blanco en pintura de emulsión o pintura ornamental, un agente de deslustrado de un material de revestimiento, tinta o similar, un agente que previene la precipitación, un modificador de la viscosidad, y un agente que previene el apelmazamiento.

35 Adicionalmente, en la industria de la fabricación del papel, las partículas de sílice amorfa son útiles como un sustituto parcial para dióxido de titanio, el agente mejorador de un contraste para papel de impresión azul, un agente de revestimiento para papel, y especialmente, una carga para el papel de registro por chorro de tinta y un agente que previene el manchado por atravesamiento para fabricación de papel.

Ejemplos

40 En lo sucesivo, se presentan ejemplos, aun cuando la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo 1

45 Se preparó un lodo de sílice dejando caer ácido sulfúrico al 20% en 9000 l de una disolución de silicato de sodio al 3,8% durante 30 minutos a un caudal de 21,5 l/minuto mientras se aplica la fuerza de cizallamiento a 95°C, envejeciéndolo durante 90 minutos, añadiendo simultáneamente una disolución de silicato de sodio al 9,8% con un caudal de 38,3 l/minuto y ácido sulfúrico al 20% con un caudal de 8,3 l/minuto al lodo durante 75 minutos, manteniéndolo a 95°C durante 30 minutos, y ajustando el pH a 4 inmediatamente. El lodo de sílice obtenido se filtró y se lavó para ajustarlo a 10% de lodo, y se pulverizó y secó usando un secador de pulverización de tipo atomizador fabricado por Ohkawara Kakohki Co. Ltd., para obtener partículas recogidas mediante un ciclón. Las partículas
50 obtenidas, recogidas con el ciclón, se cocieron a 400°C durante 1 hora.

Ejemplo 2

Después de pulverizar y secar en el Ejemplo 1, la muestra se extrajo de un colector de polvo, que se lavó y coció a 700°C durante 1 hora.

Ejemplo Comparativo 1

Se usaron las partículas recogidas del ciclón, que no se cocieron en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

Se usaron las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo Comparativo 1, que se secaron toda la noche a 115°C.

Ejemplo Comparativo 3

5 Se usaron las partículas de muestra, que no se cocieron en el Ejemplo 2.

Ejemplo Comparativo 4

Se usaron las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo Comparativo 3, que se secaron toda la noche a 115°C.

Ejemplo Comparativo 5

Se usó una Sylysia 350 comercial (fabricada por Fuji Silysia Chemical Ltd.).

10 Ejemplo Comparativo 6

Se usó una SIPERNAT 50S comercial (obtenida de Degussa Co. Ltd.).

A continuación, se indican los métodos de medida de diversas propiedades físicas.

Ejemplo de ensayo 1

Método de medida de la absorción de aceite

15 La absorción de aceite se midió en base a JISK 6217-4 (el negro de humo para caucho – características básicas). La absorción de aceite de acuerdo con JISK 6217-4 se refiere a sílice anhidra seca. Sin embargo, en la presente invención, la absorción de aceite se refiere a partículas de sílice húmeda (incluyendo la pérdida por secado) obtenidas después de llevar a cabo el tratamiento de secado para la circulación comercial. La intención es conocer las propiedades de la forma de uso real.

20 Ejemplo de ensayo 2

Método de medida de una isoterma de adsorción de nitrógeno

En cuanto a la medición de la isoterma de adsorción de nitrógeno, la isoterma de adsorción de gas nitrógeno de la muestra que se desgasificó a vacío a 160°C durante 90 minutos se midió usando un aparato automático de medida de la superficie específica/distribución de poros BELSORP 28, fabricado por Nippon Bel Co. Ltd.

- 25
- Temperatura de medida: -196°C
 - Tiempo de equilibrio de la adsorción: 5 minutos
 - Intervalo de análisis del diámetro de los poros (un método de análisis de Dollimore y Heal): 1,0 a 100,0 nm
 - Análisis de una curva de distribución de poros

30 La isoterma de adsorción de nitrógeno se midió mediante el método de medida anterior, y la curva de distribución de poros se obtuvo usando datos laterales adsorbidos basándose en JIS-K1150, usando el método de análisis de Dollimore y Heal (D. Dollimore, G.R. Heal, J. Appl. Chem., 14.109 (1964)).

- Medida del máximo de los poros y radio máximo de los poros: en la curva de distribución de poros, una parte que muestra el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ se determina como el máximo de los poros, y el radio en el máximo de los poros se determina como el radio máximo de poros, y se indica en "nm".

35 Ejemplo de ensayo 3

Método de medida de la superficie específica (método de adsorción de nitrógeno)

Para determinar la estructura de los poros de las partículas de sílice amorfa de la invención, se midió el radio máximo de los poros mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

40 La superficie específica se midió mediante el método de absorción de nitrógeno, comprendiendo el método desgasificar a vacío la muestra a 160°C durante 90 minutos, medir la isoterma de adsorción de gas nitrógeno de la

muestra usando el aparato automático de medida de la superficie específica/distribución de poros BELSORP 28, fabricado por Nippon Bel Co. Ltd., y calculando la superficie específica mediante el método de BET. (Referencias: S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60,309 (1938)).

Ejemplo de ensayo 4

5 Método de medida del tamaño medio de las partículas (tamaño medio del volumen)

El tamaño medio de las partículas se midió seleccionando el tubo de abertura adecuada, y usando un Multisizer-II fabricado por Coulter Company.

10 En la Tabla 1 se muestran los resultados de las medidas de las absorciones de aceite, el radio máximo de poros, las superficies específicas y los tamaños medios de las partículas del Ejemplo 1 y 2 y del Ejemplo Comparativo 1 a 4. En las Figuras 1 a 3 se muestran las isotermas de adsorción de las partículas de sílice amorfa del Ejemplo 1 y 2 y del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1

Aspecto medido	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Absorción de aceite (ml/100 g)	401	411	343	373	359	375
Radio máximo de poros (nm)	82,4	44,6	29,0	-	-	-
Superficie específica (m ² /g)	178	164	175	-	-	-
Tamaño medio de partículas (µm)	5,3	3,4	5,8	5,2	-	2,7

15 Como resultado de los ensayos, la absorción de aceite se incrementó deshidratando la muestra en el Ejemplo Comparativo 1 secando en el Ejemplo Comparativo 2, pero la absorción de aceite se incrementó adicionalmente cociendo la misma muestra en el Ejemplo 1. Además, la absorción de aceite se incrementó deshidratando la muestra en el Ejemplo Comparativo 3 secando en el Ejemplo Comparativo 4, pero la absorción de aceite se incrementó adicionalmente cociendo la misma muestra en el Ejemplo 2. Como resultado, las absorciones de aceite del Ejemplo 1 y 2 fueron mayores que 400 ml/100 g.

20 Ejemplo de ensayo 5

Método de medida de absorción de aceite de vitamina E

25 Se montó una tubería para dejar caer la vitamina E, en la que el diámetro del orificio de la tubería fue 1 mm, a una amasadora de laboratorio BENCH KNEADER que tiene una capacidad total de 2 l (fabricada por Irieshokai). Después, se introdujo alrededor de 1 l de sílice en la amasadora, y la vitamina E, cuya viscosidad se redujo calentando a 60°C, se dejó caer a la sílice para que se absorbiera el aceite mientras se agitaba. Para pulverizar el grumo generado en la absorción de aceite, tras la absorción del aceite, la sílice se agitó durante 30 a 60 segundos con una mezcladora licuadora.

30 Método de evaluación: se introdujeron 2 a 5 g de las partículas absorbidas de vitamina E en una pulverizadora de tipo pequeño fabricada por Shibata Science Company (personal mill, tipo SCM-40A), y se agitó durante alrededor de 30 segundos. Se observó el estado de las partículas, y el valor de la absorción de aceite, que fue justo antes de la aparición de las partículas que cambian de polvo fino a las partículas finas o de blanco a amarillo, se determinó como la absorción máxima de aceite. Después, la absorción de aceite de la vitamina E se calculó a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Absorción máxima de aceite} = \text{Absorción de vitamina E (g)}/\text{Peso de sílice antes de la absorción (g)}$$

35 Los resultados del Ejemplo de ensayo 5 se dan en la Tabla 2:

Tabla 2

Aspecto medido	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Absorción máxima de vitamina E	3,0	2,7	2,1	2,2

En cuanto a la absorción de vitamina E, la absorción de vitamina E de las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo 2, que se coció, fue elevada en comparación con las partículas de sílice amorfa en los Ejemplos Comparativos 1, 5 y 6.

5 Ejemplo de ensayo 6:

Método de medida de la “densidad aparente”

El instrumento

1. Tamiz de acero inoxidable (tamiz estándar de JIS autorizado), anchura de malla: 850 micrómetros, diámetro: 200 mm
- 10 2. Soporte del tamiz (inoxidable o plástico), lateral: 250 mm, longitud: 250 mm, altura: 150 mm
3. Receptor (plástico), lateral: 330 mm, longitud: 270 mm, profundidad: 10 mm
4. Copa de medida (transparencia, plástico), capacidad: 100 ± 1 ml, orificio: $50,0 \pm 10,2$ mm, profundidad: $51,0 \pm 0,2$ mm, grosor: 5 mm
5. Espátula (plástico), lateral: 120 cm, longitud: 40 mm, grosor: 5 mm
- 15 6. Espátula (inoxidable), longitud: 230 mm

20 Se montó el receptor. El soporte del tamiz se montó sobre el receptor. El tamiz se montó sobre el soporte del tamiz. La copa de medida, de peso conocido, se monta en el centro del receptor. La muestra se transfiere al tamiz. La muestra se deja caer con una espátula (inoxidable) (anchura: 60-70 mm, velocidad: dos veces por segundo). La muestra se acumula de forma cónica en la copa de medida. La copa de medida de la muestra se pesa usando una báscula:

$$Densidad\ aparente = \frac{S}{100} \quad S: \text{ peso de la muestra}$$

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] Una isoterma de adsorción de nitrógeno de las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo 1

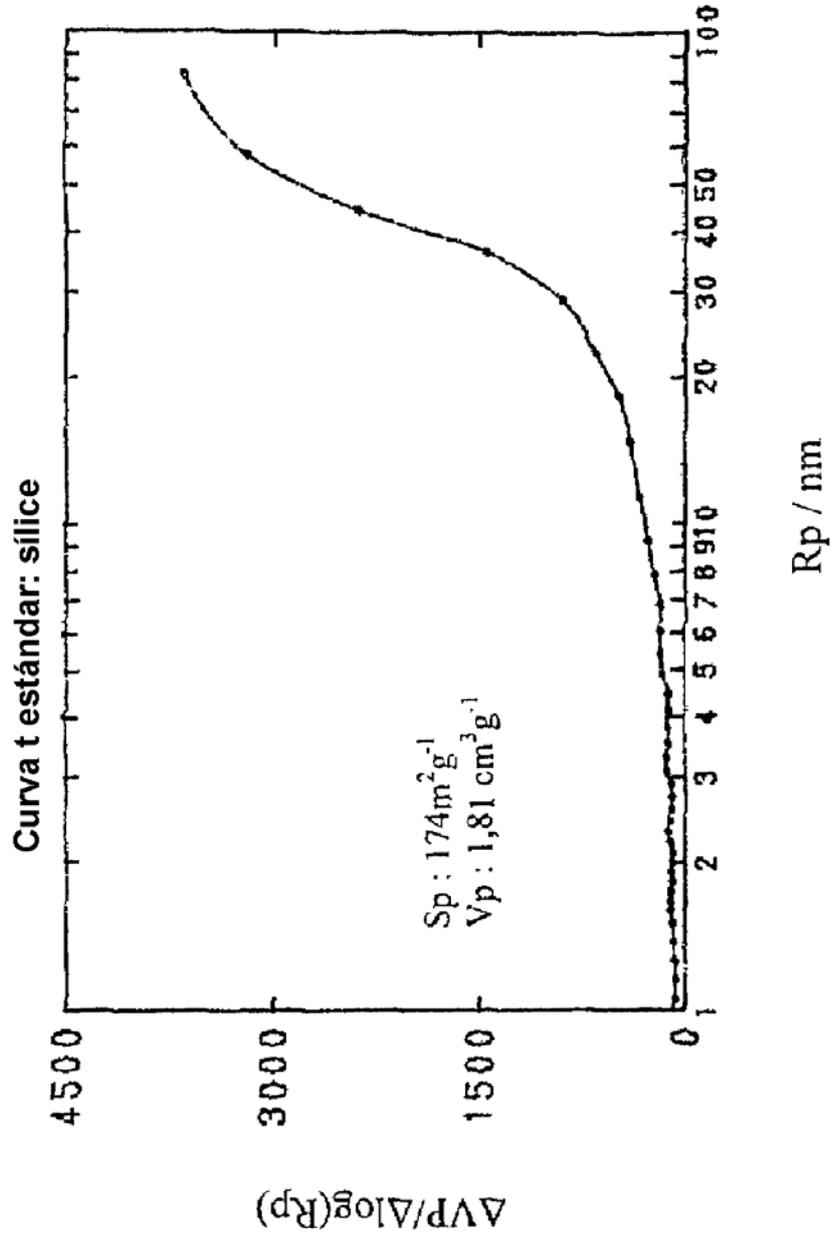
[Figura 2] Una isoterma de adsorción de nitrógeno de las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo 2

25 [Figura 3] Una isoterma de adsorción de nitrógeno de las partículas de sílice amorfa en el Ejemplo Comparativo 1

REIVINDICACIONES

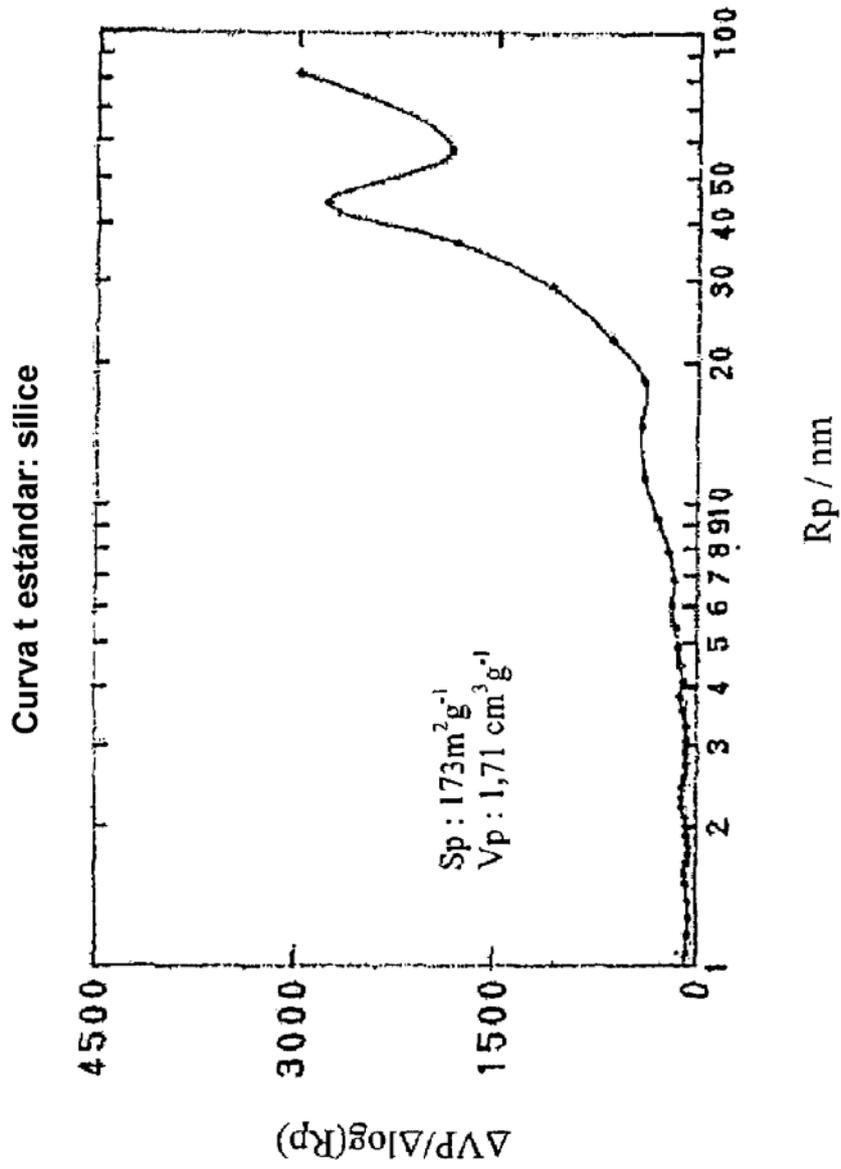
- 5 1. Partículas de sílice amorfa, en las que la absorción de aceite medida mediante JISK 6217-4 (un negro de humo para caucho – características básicas) es más de 400 ml/100 g, el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 250 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 20 nm o más.
- 10 2. Las partículas de sílice amorfa según la reivindicación 1, en las que el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 500 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 10 nm o más.
- 15 3. Las partículas de sílice amorfa según la reivindicación 2, en las que el valor máximo de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ (en la que V_p es el volumen de poros [mm^3/g] y R_p es el radio de los poros [nm]) es 1000 $\text{mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ o más en la curva de distribución de poros obtenida mediante el método de la isoterma de adsorción de nitrógeno, y el radio máximo de los poros cuando el valor de $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ es máximo es 15 nm o más.
- 15 4. Las partículas de sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que el tamaño medio de partículas es 0,5 a 40 μm .
- 5 5. Las partículas de sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que la densidad aparente es 20 a 200 g/l.
- 20 6. Las partículas de sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, obtenidas mediante cocción.
- 20 7. Un procedimiento para preparar sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que al menos una sílice amorfa que tiene la absorción de aceite de al menos 340 ml/100 g se cuece a 200-990°C.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el tiempo para la cocción es 10 minutos a 5 horas.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, que comprende la etapa de hacer reaccionar al menos un silicato de metal alcalino con al menos un ácido mineral.
- 25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende la etapa de ajustar el valor del pH de la sílice final a 3 a 10, antes o después de secar el lodo de sílice.
11. Uso de una sílice según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como agente de deslustrado o como vehículo para productos farmacéuticos o agroquímicos o agente reforzante para diversos cauchos.
- 30 12. Un absorbente para productos farmacéuticos, productos agroquímicos, que comprende las partículas de sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
13. Un agente de deslustrado que comprende las partículas de sílice amorfa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

FIG. 1



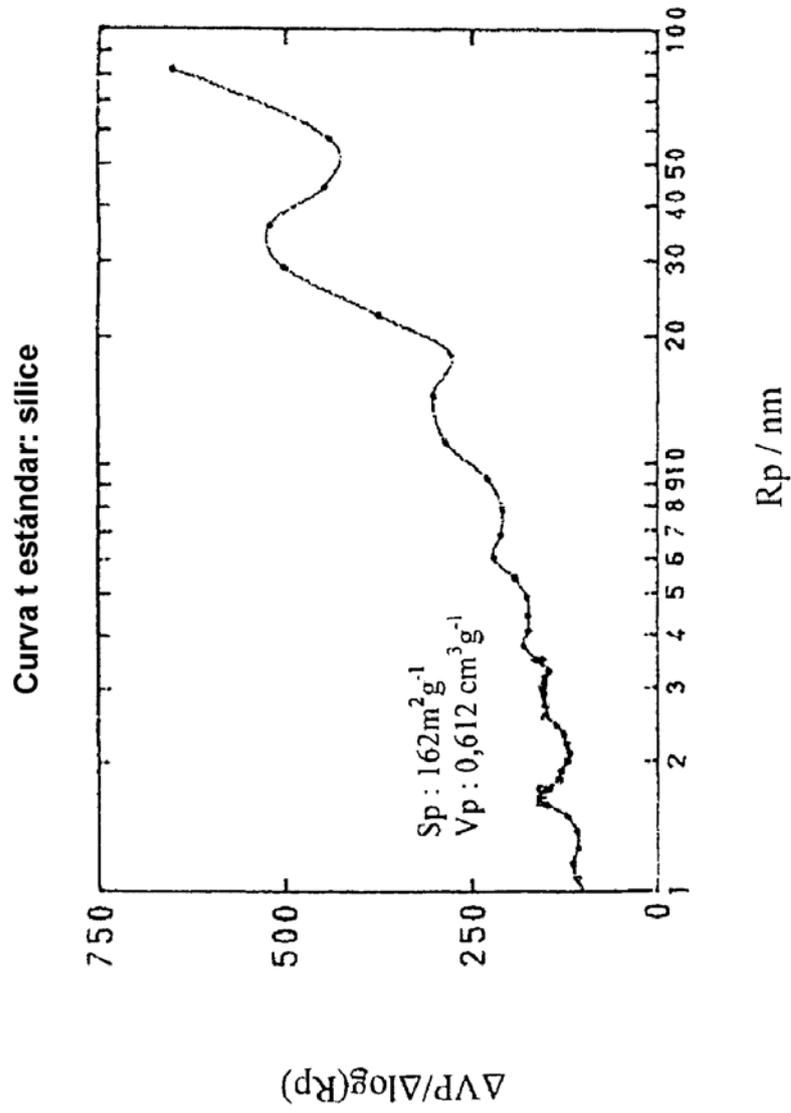
Gráfica de distribución de tamaños de poros
Método D-H (A partir de la rama de absorción)

FIG. 2



Gráfica de distribución de tamaños de poros
Método D-H (A partir de la rama de absorción)

FIG. 3



Gráfica de distribución de tamaños de poros
Método D-H (A partir de la rama de absorción)