

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 830**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/193** (2006.01)  
**A61K 8/25** (2006.01)  
**A61Q 11/00** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08L 83/04** (2006.01)  
**H01M 2/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2004 PCT/FR2004/003313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2005 WO05061384**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2004 E 04816446 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 1694601**

54 Título: **Sílice precipitada de alta estructura con baja absorción de agua, procedimiento de preparación y usos**

30 Prioridad:

**19.12.2003 FR 0315063**  
**08.04.2004 FR 0403700**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2018**

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE SA (100.0%)**  
**26, quai Alphonse Le Gallo**  
**92512 Boulogne-Billancourt Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**DROMARD, ADRIEN;**  
**CHEVALLIER, YVONICK;**  
**VALERO, RÉMI y**  
**PETIT, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 692 830 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

Sílice precipitada de alta estructura con baja absorción de agua, procedimiento de preparación y usos

5 La presente invención se refiere a una nueva sílice precipitada de alta estructura, con baja absorción de agua y a un procedimiento de preparación de dicha sílice.

10 También se relaciona con su uso como carga de refuerzo en matrices a base de elastómeros, en particular claros o semi-claros, para suelas de zapatos, en matrices de silicona, por ejemplo destinadas al recubrimiento de cables eléctricos.

15 También se refiere a su uso especialmente como carga y/o soporte y/o excipiente en diversas composiciones, como composiciones alimenticias, cosméticas, farmacéuticas, composiciones para la fabricación de pinturas o papeles, composiciones destinadas a la fabricación de membranas porosas separadoras de baterías ("*battery separators*"), como agente espesante en formulaciones dentífricas.

20 Las sílices referidas como "precipitadas" presentan a menudo una alta afinidad por el agua, particularmente debido a la presencia en su superficie de grupos Si-OH deseosos de agua. Las sílices precipitadas más habituales presentan generalmente tienen absorciones de agua (según el ensayo que se define a continuación) superiores a 7 %, con mayor frecuencia del orden del 8 al 10 %.

25 Un procedimiento para preparar una sílice precipitada con baja absorción de agua (del orden de 4 a 6 %) es el objeto de la solicitud WO 03/055801; la sílice así obtenida presenta generalmente superficie CTAB (superficie externa) de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g y una absorción de aceite DOP de 150 a 300 ml/100 g; se afirma que esta sílice se puede utilizar para el refuerzo de matrices elastoméricas a base de siliconas, en particular matrices de silicona vulcanizables en frío o en caliente, matrices elastoméricas transparentes o translúcidas para suelas de zapatos; también se menciona que esta sílice es útil igualmente como agente espesante en medios orgánicos o acuosos, especialmente pastas de dientes.

30 Las sílices precipitadas de alta estructura que presentan una absorción de aceite DOP superior a 250 ml/g, en particular del orden de 300 a 320 ml/100 g, y una superficie de superficie CTAB (superficie externa) de 70 a 250 m<sup>2</sup>/g ya se han propuesto como agentes espesantes o texturizantes en las composiciones dentífricas (solicitud WO 01/93803); dichas sílices presentan una absorción de agua superior al 7 %, es decir, sílices precipitadas convencionales.

35 El solicitante ha descubierto ahora una nueva sílice precipitada que presenta un buen rendimiento de dispersión en la formulación, que presenta ventajosamente una dispersabilidad elevada en matrices o medios sólidos, en particular elastómeros (claros, semi-claros, siliconas) o pastas diversas, o incluso una transmisión elevada de la luz. Esto se traduce en particular en una buena capacidad de refuerzo y/o espesamiento. Esta sílice es particularmente adecuada para emplearse, especialmente, como carga de refuerzo en matrices a base de elastómeros, por ejemplo, claros o semi-claros, para suelas de zapatos, en matrices de silicona, por ejemplo, vulcanizables en frío o en caliente. Una aplicación particularmente interesante de esta sílice consiste, entre otras cosas, en su uso como agente espesante en formulaciones dentífricas.

45 Un primer objeto de la invención consiste en una sílice precipitada que presenta:

- una superficie específica CTAB de 140 a 230 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 145 a 195 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 145 a 185 m<sup>2</sup>/g, muy particularmente de 150 a 185 m<sup>2</sup>/g, en particular de 150 a 180 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo de 155 a 175 m<sup>2</sup>/g de 160 a 180 m<sup>2</sup>/g,
- 50 • una absorción de aceite DOP superior a 300 ml/g, preferentemente superior a 310 ml/100 g, más preferentemente de 315 a 450 ml/100 g, muy particularmente de 320 a 400 ml/100 g, en particular de 340 a 380 ml/100 g,
- una absorción de agua inferior a 6 % en masa y preferentemente superior a 3 % en masa, en particular superior o igual a 4 % en masa e inferior o igual a 5,8 % en masa,
- 55 • un pH de 3,5 a 7,5, preferentemente de 4 a 7, más particularmente de 4 a 6,
- un nivel de anión residual, expresado como sulfato de sodio, inferior o igual a 2 % en masa, preferentemente inferior o igual a 1,5 % en masa, particularmente inferior o igual a 1 % en masa, y muy particularmente inferior o igual a 0,5 % en masa,
- 60 • un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30 µm o comprendido entre 30 µm y 20 µm.

Según una primera variante de la invención, la sílice presenta un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30 µm, preferentemente inferior a 20 µm, en particular comprendido entre 5 y 15 µm, en particular entre 8 y 13 µm.

## ES 2 692 830 T3

Según una segunda variante de la invención, la sílice presenta un tamaño medio o un diámetro medio de partículas de comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 20 mm.

5 La sílice según esta segunda variante de la invención presenta, muy preferentemente, una superficie específica CTAB de 145 a 185  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular de 150 a 180  $\text{m}^2/\text{g}$ , más particularmente de 155 a 175  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según la norma NFT 45-007 (noviembre de 1987).

10 La absorción de aceite DOP se determina según la norma ISO 787/5 aplicando dioctilftalato.

La afinidad de una sílice por el agua traducida por su característica denominada "absorción de agua" refleja la tendencia más o menos marcada que las moléculas de agua presentan para adsorberse en la superficie de la sílice.

15 El principio del ensayo de medición de esta característica consiste en colocar la muestra de sílice previamente seca en condiciones de humedad relativa dadas y durante un periodo de tiempo predefinido; la sílice se hidrata, lo que hace que la masa de la muestra cambie de un valor inicial  $m$  (en estado seco) a un valor final ( $m+dm$ ). Específicamente, "absorción de agua" de una sílice se utilizará para denotar la relación  $dm/m$  expresada como un porcentaje calculado para una muestra de sílice sometida a las siguientes condiciones durante el ensayo:

- 20
- secado preliminar: 8 horas, a 105 °C;
  - hidratación: 24 horas, a 20 °C, y con una humedad relativa del 70 %.

El protocolo experimental implementado consiste en:

- 25
- pesar exactamente de manera aproximada 2 g de la sílice a ensayar;
  - secar durante 8 horas la sílice pesada en un horno a una temperatura de 105 °C;
  - determinar la masa  $m$  de la sílice seca obtenida al final de este secado;
  - colocar durante 24 horas, a 20 °C, la sílice seca obtenida en un recipiente cerrado (por ejemplo, en un desecador) que contiene una mezcla de agua/glicerina con una relación másica de agua/glicerina de 35/65, de modo que la humedad relativa del medio cerrado es del 70 %;
  - determinar la masa ( $m+dm$ ) de la sílice obtenida después de este tratamiento de 24 horas con un 70 % de humedad relativa, la medición de esta masa se efectúa inmediatamente después de retirar la sílice del desecador, para evitar una variación de la masa de la sílice bajo la influencia del cambio de higrometría entre el medio al 70 % de humedad relativa y la atmósfera del laboratorio.
- 35

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

40 La sílice según la invención puede estar en forma de perlas, gránulos (u otros agregados) o, preferentemente, polvo, que posee un tamaño medio y un diámetro medio de partículas de a lo sumo 20 mm.

45 La sílice según la primera variante de la invención puede estar en forma de perlas, gránulos (u otros agregados) o, preferentemente, en polvo, que posee un tamaño medio y un diámetro medio de partículas inferiores a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferiores a 20  $\mu\text{m}$ , en particular comprendido entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ , en particular entre 8 y 13  $\mu\text{m}$ . Esta sílice es particularmente adecuada para emplearse como relleno de refuerzo en matrices a base de elastómeros, especialmente claros o semi-claros, para suelas de zapatos, como relleno de refuerzo en matrices a base de silicona(s).

50 La sílice según la segunda variante de la invención puede estar en forma de perlas, gránulos (u otros agregados) o, preferentemente, en polvo, que posee un tamaño medio y un diámetro medio de partículas comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 20 mm. Puede tratarse especialmente de un polvo que presenta un diámetro medio de partículas de al menos 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente al menos 50  $\mu\text{m}$ , e inferior a 350  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 180  $\mu\text{m}$ ; esta sílice es particularmente adecuada para su uso como agente espesante o texturizante en composiciones dentífricas, como carga de refuerzo en matrices a base de silicona(s).

55

También pueden tratarse de gránulos (u otros agregados) que presentan un tamaño medio de partículas comprendido entre 2 y 20 mm.

60 El tamaño medio de las partículas de sílice se puede determinar según la norma NF X 11507 (diciembre de 1970) mediante tamizado en seco y determinación del diámetro correspondiente a un rechazo acumulativo del 50 %.

El diámetro medio de las partículas de sílice se puede determinar por difracción de láser según la norma NF X 11-666. El granulómetro utilizado es del tipo MALVERN MASTERSIZER.

65

Criterios de medición

- 5 \* concentración óptica:  $12 \pm 2 \%$
- \* líquido de medición: agua desmineralizada desgasificada
- \* ausencia de ultrasonidos
- \* ausencia de dispersante
- \* tiempo de medición: 10 segundos

10 La sílice precipitada según la invención presenta generalmente un diámetro medio d50 de partículas, después de la desaglomeración con ultrasonidos, de a lo sumo 35  $\mu\text{m}$ , preferentemente a lo sumo 30  $\mu\text{m}$ , lo más preferentemente a lo sumo 25  $\mu\text{m}$ , en particular a lo sumo 15  $\mu\text{m}$ , por ejemplo a lo sumo 10  $\mu\text{m}$ .

15 El diámetro medio d50 de la sílice después de la desaglomeración por ultrasonidos se mide con el granulómetro MALVERN MASTERSIZER, según el siguiente ensayo:

La potencia del ultrasonido en el granulómetro MALVERN MASTERSIZER se ajusta a la graduación máxima de 20, se introduce una cantidad de sílice con el fin de obtener una concentración óptica de  $12 \pm 2 \%$ . El diámetro medio d50 y el porcentaje de partículas de sílice con un diámetro superior a 51  $\mu\text{m}$  se miden después de mantener los ultrasonidos en el depósito durante 60 segundos, el depósito es homogeneizado mediante la circulación de la suspensión por medio de una bomba centrífuga. La medición se registra 10 segundos después de la parada ultrasónica.

25 La capacidad de la sílice según la invención para dispersarse o desaglomerarse también se puede apreciar por una medición granulométrica (por difracción de láser), efectuada en una suspensión de sílice previamente desaglomerada por ultrasonificación (ruptura de los objetos de 0,1 a unas pocas decenas de micrómetros). La desaglomeración ultrasónica se lleva a cabo utilizando un sonificador VIBRACELL BIOBLOCK (600 W) equipado con una sonda de 19 mm de diámetro. La medición granulométrica se realiza mediante difracción de láser en un granulómetro SYMPATEC.

30 Se pesa en un pastillero (altura: 6 cm y diámetro: 4 cm) 2 gramos de sílice y se completa con 50 gramos mediante la adición de agua permutada: se lleva a cabo una suspensión acuosa con 4 % de sílice que se homogeneiza durante 2 minutos por agitación magnética. La desaglomeración por ultrasonidos se lleva a cabo de la siguiente manera: si la sonda se sumerge en una longitud de 4 cm, la potencia de salida se ajusta para obtener una desviación de la aguja del dial de potencia que indica 20 %. La desaglomeración se realiza durante 420 segundos. La medida granulométrica se lleva a cabo introduciendo en el depósito del granulómetro un volumen V (expresado en ml) de la suspensión homogeneizada necesaria para obtener una densidad óptica del orden de 20.

Acto seguido se da un factor de desaglomeración  $F_D$  mediante la ecuación:

$$F_D = 10 \times V / \text{densidad óptica de la suspensión medida por el granulómetro (esta densidad óptica es del orden de 20)}.$$

40 Este factor de desaglomeración  $F_D$  es indicativo de la tasa de partículas de tamaño inferior a 0,1  $\mu\text{m}$  que no son detectadas por el granulómetro. Este factor es tanto más elevado cuanto mayor resultar ser la sílice que presenta una capacidad a la desaglomeración.

45 El valor del diámetro medio  $\varnothing_{50}$  obtenido según este ensayo es incluso más bajo que el de la sílice que presenta una capacidad para desaglomerarse elevada.

Preferentemente, la sílice según la invención posee un diámetro medio  $\varnothing_{50}$  después de la desaglomeración con ultrasonido, inferior a 6  $\mu\text{m}$ , en particular inferior a 5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, inferior a 3,5  $\mu\text{m}$ .

50 La sílice según la invención presenta, en general, un factor de desaglomeración con ultrasonidos  $F_D$  superior a 5,5 ml, en particular superior a 7,5 ml, por ejemplo superior a 11,5 ml.

55 Las sílices según la invención presentan preferentemente una superficie específica BET de modo que la diferencia BET-CTAB es a lo sumo 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente a lo sumo 25  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente a lo sumo 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particular a lo sumo 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La superficie específica BET se determina según el método de BRUNAUER-EMET-TELLER descrito en "*The Journal of the American Chemical Society*", vol. 60, página 309, febrero de 1938 y correspondiente a la norma NFT 45007 (noviembre de 1987).

60 Además, las sílices según la invención presentan generalmente una densidad de relleno en estado prensado, medida según la norma ISO 787/11, de a lo sumo 0,3 g/ml, preferentemente de 0,04 a 0,3 g/ml, más

preferentemente de 0,05 a 0,3 g/ml, especialmente de 0,05 a 0,2 g/ml; esta densidad de relleno en estado prensado también puede estar comprendido entre 0,1 y 0,3 g/ml, en particular entre 0,1 y 0,27 g/ml, en particular entre 0,15 y 0,25 g/ml.

5 La pérdida por calcinación (PPC) de la sílice de la invención, medida según la norma ISO 3262/11, después del tratamiento a 1.000 °C, es generalmente tal que la diferencia de PPC-humedad es inferior a 3,2 %, preferentemente inferior a 3 %, especialmente inferior a 2,7 %.

10 La humedad es el contenido de agua residual medido según la norma ISO 787/2, después del tratamiento térmico a 105 °C durante 2 horas.

La humedad de la sílice según la invención, especialmente cuando está destinada a ser utilizada como carga en matrices de silicona, es generalmente inferior a 5 %, preferentemente inferior a 4 %, por ejemplo, a lo sumo 3 %, de la masa total de la muestra.

15 La sílice según la invención puede presentar además un índice de transmisión de al menos 70 % a un índice de refracción en glicerol situado entre 1,450 y 1,467.

20 El índice de refracción considerado es el correspondiente a la suspensión más transparente (transmisión máxima) de esta sílice en varias soluciones de agua-glicerol, transparencia determinada por la transmisión a 589 nm con un espectrofotómetro. Cada suspensión se obtiene por dispersión de 2 g de sílice en 18 g de solución de agua-glicerol, luego se desairea bajo un ligero vacío antes de la lectura de la transmisión (lectura realizada con, como un producto de referencia, la solución de agua-glicerol sin sílice) en el espectrofotómetro y el índice de refracción en un refractómetro.

25 Un segundo objeto de la invención consiste en un procedimiento de preparación de sílice de alta estructura y baja absorción de agua descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

30 • realizar un pie de cuba inicial de temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente superior o igual a 90 °C, que comprende agua y un silicato, la concentración de silicato en dicho pie de cuba, expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, es inferior o igual a 15 g/l;

35 • (b) adición, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente 90 y 100 °C, de un agente acidificante, llevando el pH del medio a un valor comprendido entre 7 y 8, preferentemente hasta un valor comprendido entre 7,2 y 7,8, y ventajosamente entre 7,3 y 7,7 (normalmente hasta un valor esencialmente igual a 7,5);

40 • (c) en el medio así producido, llevar a cabo, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente entre 90 y 100 °C, la adición simultánea de un silicato y un agente acidificante, las cantidades respectivas de silicato y el agente acidificante añadidos a lo largo del tiempo se seleccionan específicamente de modo que, durante la duración de la adición:

- el pH del medio de reacción permanece comprendido entre 7 y 8, y ventajosamente entre 7,2 y 7,8; y

45 - la concentración de silicio en el medio, expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, permanece inferior o igual a 35 g/l;

50 • (d) añadir, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente entre 90 y 100 °C, un agente acidificante al medio obtenido al final de la etapa (c) con el fin de llevar el medio a un pH comprendido entre 3 y 6,5;

• (e) filtrar la dispersión acuosa de sílice obtenida;

55 • (f) secar la torta de filtración producida al final de la filtración, preferentemente lavándola, de antemano;

• (g) opcionalmente, moler o micronizar la sílice obtenida al final de la etapa (f),

60 dicho procedimiento se caracteriza por que la torta de filtración presenta, antes de su secado en la etapa (f), una pérdida por calcinación a 1.000 °C superior a 82 % en masa, preferentemente al menos 84 % en masa, especialmente de 84 a 88 %. Los silicatos aplicados en las etapas (a) y (c) del procedimiento se pueden elegir entre todas las formas comunes de silicatos. Ventajosamente, los silicatos utilizados según la invención son silicatos alcalinos, tales como, por ejemplo, silicatos de sodio o potasio.

65 De una manera particularmente preferida, el silicato de la etapa (a) es un silicato de sodio, como lo es el añadido durante la etapa (c). El silicato de sodio aplicado se caracteriza entonces generalmente por una relación ponderal

SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O comprendida entre 2 y 4, ventajosamente entre 3 y 3,6, siendo esta relación ponderal SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O preferentemente comprendida entre 3,3 y 3,5, (normalmente esta relación es esencialmente igual a 3,4).

5 El pie de cuba de la etapa (a) del procedimiento suele estar en forma de una solución acuosa de silicato cuya concentración es, de manera característica, inferior o igual a 15 g/l. Normalmente, la concentración de silicato en el pie de cuba de la etapa (a), expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, está comprendida entre 1 y 15 g/l. Esta concentración de silicato en el pie de cuba de la etapa (a), expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, es ventajosamente inferior o igual a 10 g/l, y preferentemente inferior o igual a 9 g/l.

10 El pie de cuba de la etapa (a) posee generalmente un pH del orden de 9 a 13.

15 La etapa (b) del procedimiento de la invención consiste específicamente en disminuir este valor de pH, por adición de un agente acidificante, con el fin de llevar el pH del medio al intervalo de 7 a 8, en el que se pone de manifiesto que la reacción de precipitación de la sílice se lleva a cabo de manera óptima. Por "agente acidificante" se entiende cualquier compuesto de ácido mineral u orgánico capaz de conducir a una disminución del pH de pie de cuba. Por lo tanto, como agente acidificante, ventajosamente se puede aplicar un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico, o bien un ácido orgánico tal como ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

20 Ventajosamente, no se añade electrolito alguno durante el procedimiento, en particular en la etapa (a). El término electrolito se entiende en este caso en su aceptación normal, es decir, designa cualquier sustancia iónica o molecular que, cuando está en solución, se descompone o disocia para formar iones o partículas cargadas (los electrolitos habituales son sales de metales alcalinos y alcalinotérreos, especialmente la sal de metal de silicato de partida y el agente acidificante, como el cloruro de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido clorhídrico o sulfato de sodio en el caso de la reacción de un silicato de sodio con ácido sulfúrico).

25 El agente acidificante aplicado en la etapa (b) del procedimiento es preferentemente ácido sulfúrico, en particular cuando el silicato presente en el pie de cuba inicial es un silicato alcalino. En general, el agente acidificante de la etapa (b) se introduce con mayor frecuencia en forma de una solución acuosa, preferentemente diluida, generalmente de normalidad comprendida entre 0,25 y 8 N. Así, en la etapa (b), la reducción del pH del medio se puede llevar a cabo ventajosamente añadiendo una solución acuosa de ácido sulfúrico con una concentración comprendida entre 10 y 350 g/l, y preferentemente entre 50 y 250 g/l.

30 Cualquiera que sea la naturaleza exacta del agente acidificante de la etapa (b), este agente acidificante debe aplicarse de tal manera que su adición lleve a una disminución en el pH del medio a un valor comprendido entre 7 y 8. La cantidad de agente acidificante que se aplicará en este contexto se determina generalmente en la práctica midiendo la evolución del pH durante la adición, continuando la adición del agente acidificante de la etapa (b) hasta el pH alcance el valor deseado.

40 Además, la adición de la etapa (b) se lleva a cabo preferentemente de manera progresiva, es decir, ventajosamente, por regla general, con una duración de adición comprendida entre 3 y 60 minutos, la mayoría de las veces al menos equivalente a 5 minutos, y preferentemente al menos igual a 10 minutos. Sin embargo, este tiempo de adición es ventajosamente inferior a 30 minutos.

45 Según un modo de realización particular que puede contemplarse por la etapa (b), esta etapa puede incluir un procedimiento de maduración que, si es necesario, se lleva a cabo permitiendo que el medio evolucione durante un periodo comprendido generalmente entre 5 y 30 minutos, preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 y 100 °C, entendiéndose que, después de esta maduración, el pH del medio de reacción se adapta si es necesario, en particular añadiendo un agente acidificante, de modo que, al final de la etapa (b), el pH del medio esté en el intervalo de pH comprendido entre 7 y 8, y ventajosamente en los intervalos preferidos mencionados anteriormente.

50 Tras la etapa (b), por la que el pH del medio de reacción se lleva a la zona preferencial de 7 a 8, y preferentemente alrededor de 7,5, la etapa (c) del procedimiento consiste en continuar el procedimiento de precipitando de sílice, introduciendo silicato adicional y manteniendo específicamente el pH del medio en la zona comprendida entre 7 y 8, preferentemente a un valor esencialmente constante, este valor constante está entonces preferentemente cerca de 7,5, es decir comprendido generalmente entre 7,3 y 7,7.

55 Para hacer esto, el silicato de la etapa (c) se introduce junto con un agente acidificante, que se opone al aumento del pH que se observaría añadiendo el silicato solo. Preferentemente, la etapa (c) del procedimiento de la invención se realiza inmediatamente después de obtener el medio del pH deseado en la etapa (b).

60 La "adición simultánea" del silicato y el agente acidificante que se lleva a cabo en la etapa (c) consiste ventajosamente en una adición continua de silicato en el medio durante el cual se mide el pH del medio y durante el cual el valor de este pH se regula mediante la introducción del agente acidificante, esta introducción del agente acidificante se puede realizar, por ejemplo, tan pronto como el pH del medio sea superior a un valor de control comprendido entre 7 y 8, este valor de control está fijado generalmente alrededor de 7,5. Por este medio, es posible mantener en el medio un valor de pH esencialmente constante, es decir, variando ventajosamente a +/- 0,2 unidades

de pH (preferentemente a +/- 0,1 unidades de pH) alrededor de un valor fijo, comprendido generalmente entre 7,3 y 7,7.

Alternativamente, la adición simultánea de la etapa (c) también puede consistir en una adición continua de agente acidificante en el medio, y luego el pH se regula durante la adición mediante la introducción del silicato, pudiendo esta introducción del silicato, por ejemplo, realizarse tan pronto como el pH del medio sea inferior a un valor de control comprendido entre 7 y 8, fijado la mayoría de las veces alrededor de 7,5. Por este medio, también es posible mantener el medio a un pH esencialmente constante, es decir, variando ventajosamente a +/- 0,2 unidades de pH (preferentemente a +/- 0,1 unidades de pH) alrededor de un valor fijo, comprendido generalmente entre 7,3 y 7,7.

Según otro modo de aplicación posible, la adición simultánea de la etapa (c) también puede consistir en una adición continua tanto de agente acidificante como de silicato, con concentraciones y caudales calculados de manera que, durante toda la duración de la adición, el pH del medio permanece comprendido entre 7 y 8, y preferentemente entre 7,2 y 7,8. En este caso, el pH del medio tiende generalmente a evolucionar durante la etapa (c), mientras se mantiene dentro del intervalo mencionado anteriormente, pero puede, en ciertos casos, permanecer esencialmente igual a un valor constante, ventajosamente del orden de 7,5. En este contexto, se prefiere generalmente que, a lo largo de la etapa (c), los caudales instantáneos correspondientes a la cantidad de funciones de silicato (expresadas como equivalentes molares de NaOH) introducidas por segundo (denotadas  $d_S$ ), y la cantidad de funciones ácidas (en moles) introducidas por segundo (denotadas por  $d_A$ ), son tales que la relación  $d_S/d_A$  queda permanentemente comprendida entre 1,01 y 1,09, y preferentemente entre 1,02 y 1,07.

Cualquiera que sea el modo exacto de implementación de la etapa (c), el silicato y el agente acidificante utilizados son casi siempre idénticos a implementados en las etapas (a) y (b). Por lo tanto, el silicato de la etapa (c) es preferentemente un silicato alcalino, ventajosamente silicato de sodio, y el agente acidificante es preferentemente un ácido mineral fuerte, más a menudo ácido sulfúrico.

En la medida en que, durante la adición simultánea de la etapa (c), la concentración de silicio en el medio (expresada como equivalente de  $\text{SiO}_2$ ) debe, de manera característica, mantenerse inferior o igual a 35 g/l, el silicato introducido en el medio de reacción durante la etapa (c) está generalmente en forma de una solución acuosa diluida, es decir, de concentración, expresada como equivalente de  $\text{SiO}_2$ , ventajosamente comprendida entre 10 y 360 g/l, preferentemente inferior a 300 g/l y ventajosamente inferior a 270 g/l, y esto más particularmente cuando se utilizan silicatos alcalinos tales como silicatos de sodio. De la misma manera, el agente acidificante está más a menudo en forma de una solución acuosa diluida, que posee generalmente una normalidad comprendida entre 0,25 y 8 N, y preferentemente entre 0,5 y 4 N. Por lo tanto, en el caso específico del uso de una solución acuosa de ácido sulfúrico como agente acidificante de la etapa (c), por ejemplo, la concentración de la solución está ventajosamente comprendida entre 25 y 380 g/l, y preferentemente entre 50 y 300 g/l.

Debe observarse que, en vista de la aplicación de concentraciones diluidas en el medio de precipitación de sílice, las concentraciones de sales en este medio, en particular relacionadas con la reacción del silicato y el agente acidificante, son normalmente, extremadamente bajas, lo que se traduce en una baja fuerza iónica en el medio de precipitación aplicado.

Sin desear quedar limitado a teoría alguna particular, se puede argumentar que el control del pH y las concentraciones aplicadas permiten minimizar la formación de grupos de superficie SiOH.

Para mejorar aún más el control de la formación de sílice, es particularmente ventajoso llevar a cabo la adición simultánea de la etapa (c), con caudales de silicato y agente acidificante relativamente bajos, es decir, más a menudo con un tiempo de adición de la etapa (c) preferentemente comprendido entre 15 y 300 minutos, y preferentemente entre 30 y 100 minutos. Tales tiempos de adición conducen generalmente a la obtención de partículas de sílice que presentan niveles de grupos Si-OH en superficie extremadamente reducidos.

En general, la etapa (c) del procedimiento de la invención se lleva a cabo con agitación a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, y generalmente a la misma temperatura que la adición de la etapa (b). Por lo tanto, la temperatura de implementación de la etapa (c) puede estar ventajosamente comprendida entre 90 y 100 °C, y preferentemente es del orden de 95 °C.

Según una variante particular del procedimiento, y en particular para la preparación de sílices que pueden utilizarse en aplicaciones distintas a alimentos, dentífricos, cosméticos o productos farmacéuticos, es posible introducir en el medio de reacción, durante la etapa (c), preferentemente al final de esta etapa (es decir, normalmente durante el periodo correspondiente al último cuarto de esta etapa, generalmente durante los últimos 5 a 15 minutos de esta etapa) un compuesto a base de aluminio, preferentemente una sal de naturaleza ácida como un sulfato de aluminio, o, alternativamente, un compuesto de naturaleza básica tal como aluminato de sodio. La cantidad de compuesto de aluminio introducida en este contexto es generalmente tal que, en el medio de reacción, la relación  $\text{Al/SiO}_2$  se comprende entre 0,1 y 1 % en masa, siendo esta relación preferentemente a lo sumo igual a 0,6 %, y preferentemente inferior o igual a 0,5 %.

Cualquiera que sea el modo exacto de realización de la etapa (c), al final de esta etapa, el medio de reacción está específicamente a un pH comprendido entre 7 y 8, y preferentemente del orden de 7,5.

5 En función de las aplicaciones previstas para la sílice, la etapa (d) de acidificación del medio en la zona de pH de 3 a 6.5 se puede modular por la cantidad de agente acidificante añadido. Preferentemente, el pH del medio alcanzado al final de la etapa (d) está comprendido entre 3,2 y 5,5.

10 El agente acidificante de la etapa (d) puede ser igualmente idéntico o diferente al aplicado en las etapas (b) y (c). Preferentemente, este agente acidificante de la etapa (d) se introduce en el medio en forma de una solución acuosa de normalidad comprendida entre 0,25 y 8 N. Ventajosamente, se trata de una solución acuosa de ácido sulfúrico, generalmente a una concentración comprendida entre 25 y 380 g/l, según sea el caso.

15 El conjunto de etapas (a), (b), (c) y (d) del procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 90 y 100 °C, y ventajosamente a una temperatura comprendida entre 93 y 97 °C, y también más preferentemente a una temperatura esencialmente igual a 95 °C durante todo el procedimiento.

20 Según una variante ventajosa del procedimiento de la invención, las dispersiones acuosas de sílice obtenidas al final de las etapas (c) y (d) se pueden someter a una etapa de maduración, que generalmente se realiza, si es necesario, dejando el medio, preferentemente con agitación, a una temperatura comprendida entre 90 y 100 °C, durante un periodo que puede estar ventajosamente comprendido entre 15 y 240 minutos, y preferentemente durante una duración superior a 30 minutos, la temperatura durante la maduración es preferentemente esencialmente constante (cuando sea apropiado, ventajosamente esencialmente igual a 95 °C), o creciente (generalmente por palier(es) en el intervalo de temperatura que oscila de 90 a 100 °C.

25 Se debe enfatizar que la adición de un compuesto de aluminio, en particular de tipo sulfato de aluminio, que puede contemplarse al final de la etapa (c) también se puede llevar a cabo durante la etapa (d), o incluso durante la etapa de maduración posterior, cuando esta etapa se implementa. Así, en general, esta adición de un compuesto a base de aluminio en el medio puede tener lugar entre la etapa (c) y la etapa (e).

30 Las etapas (e) y (f) del procedimiento consisten, en general, en recuperar una sílice en forma sólida a partir de la dispersión obtenida al final de las etapas precedentes.

35 Muy a menudo, durante esta etapa (e), la dispersión obtenida al final de la etapa (d) y de la posible etapa de maduración posterior, se somete a filtración en una prensa de filtro o filtración al vacío utilizando un filtro rotatorio, un filtro de banda o un filtro plano, esta filtración conduce a la obtención de una "torta de sílice". La torta de sílice obtenida se somete con mayor frecuencia a una etapa de lavado, generalmente con agua, preferentemente con una duración suficientemente larga, para reducir su contenido de sal, y luego se somete a la etapa (f) de secado, especialmente mediante una atomización adecuada, y por ejemplo utilizando un atomizador con turbinas, boquillas, presión líquida o bifluida.

40 En este contexto, la torta de sílice generalmente se desintegra de antemano, con el fin de formar una suspensión de sílice de viscosidad suficientemente baja para asegurar su bombeo al atomizador.

45 Según la invención, esta suspensión presenta una pérdida por calcinación a 1.000 °C superior a 82 % en masa, preferentemente al menos 84 % en masa, más particularmente de 84 a 88 % en masa.

50 Si procede, la operación de desintegración se puede llevar a cabo, por ejemplo, de manera conocida, sometiendo la torta a una acción mecánica y posiblemente a una acción química (adición de un ácido o de un compuesto a base de aluminio).

Muy a menudo, la suspensión de baja viscosidad que resulta de tal desintegración está en forma de una dispersión acuosa de sílice que se bombea directamente a un atomizador para la etapa (f).

55 Las sílices secas obtenidas al final de la etapa (f) pueden someterse opcionalmente a una etapa de aglomeración, en particular por compresión directa, por granulación en húmedo (es decir, con el uso de un aglutinante tal como agua), por extrusión y, preferentemente, por compactación en seco. Cuando se implementa esta última técnica, se puede resultar ventajoso, antes de proceder a la compactación, desairear (operación también denominada pre-densificación o desgasificación) de los productos pulverulentos con el fin de eliminar el aire incluido en ellos y asegurar una compactación más regular. Al final de la etapa de aglomeración, los productos se pueden calibrar a un tamaño deseado, por ejemplo mediante tamizado. La sílice precipitada compactada que se puede obtener está ventajosamente en forma de gránulos. Si es necesario, estos gránulos pueden estar en varias formas. A modo de ejemplo, se pueden mencionar en particular formas esféricas, cilíndricas, paralelepípedicas, en pastilla, de obleas, de bolas, extruidas con sección circular o con múltiples lóbulos. Las dimensiones medias de estos gránulos están preferentemente comprendidas entre 2 y 20 mm.

65

La sílice obtenida al final de la etapa (f), aglomerada opcionalmente, presenta preferentemente un tamaño medio o un diámetro medio de partículas comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

La sílice obtenida al final de la etapa (f), aglomerada opcionalmente, se puede micronizar o, preferentemente, moler.

La sílice así obtenida presenta preferentemente un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 20  $\mu\text{m}$ , en particular comprendido entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ , en particular entre 8 y 13  $\mu\text{m}$ .

La micronización se puede llevar a cabo con un micronizador, como un molino de chorro de aire.

El molido se puede llevar a cabo, en particular, utilizando un molino mecánico, por ejemplo del tipo ACM, Forplex, en particular un molino selector con martillos.

Las sílices de precipitación según la presente invención tienen una muy buena dispersabilidad.

Son particularmente adecuadas, ventajosamente cuando tienen un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 20  $\mu\text{m}$ , en particular comprendido entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ , por ejemplo entre 8 y 13  $\mu\text{m}$  (sílices según la primera variante de la invención), para su uso

- como carga de refuerzo en matrices a base de elastómero(s), en particular claro(s) o semi-claro(s), para suelas de zapatos
- como carga de refuerzo en matrices a base de silicona(s), en particular matrices elastoméricas de silicona vulcanizables en frío o en caliente, a las que confieren buenas propiedades reológicas, a la vez que les proporcionan propiedades mecánicas muy satisfactorias.

Las sílices según la invención encuentran una aplicación particularmente ventajosa en el refuerzo de matrices a base de elastómeros, en particular claros o semi-claros, destinados a la fabricación de suelas de zapatos; estas sílices dispersables permiten un refuerzo elevado de las matrices transparentes o translúcidas utilizadas para la fabricación de piezas de caucho transparentes o translúcidas que constituyen las suelas de zapatos. Ventajosamente, permiten obtener matrices reforzadas con una muy buena transparencia.

La cantidad de sílice según la invención que se puede utilizar en este tipo de matriz está generalmente comprendida entre el 10 y el 50 %, especialmente entre el 20 y el 40 %, con respecto al peso del(los) elastómero(s).

Las sílices según la invención encuentran una aplicación igualmente ventajosa en el refuerzo de composiciones (matrices) organosilícicas elastoméricas o pastosas que pueden vulcanizarse en caliente (siliconas HTV, por ejemplo) o en frío, especialmente destinadas a una función aislante, como el recubrimiento de cables eléctricos. Dichas matrices a base de silicona, en particular aquellas destinadas a una función aislante, pueden conformarse por extrusión, antes de ser reticuladas. El bajo valor de absorción de agua de las sílices de la invención hace posible evitar o limitar la formación de burbujas, especialmente durante la extrusión. Estas matrices a base de silicona también pueden conformarse por moldeo. Las sílices según la invención confieren ventajosamente a las matrices de silicona muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas, especialmente en términos de resistencia al desgarro, resistencia a la rotura.

La naturaleza de los organopolisiloxanos vulcanizables presentes en este tipo de composición, así como la de los agentes vulcanizantes y otros aditivos que pueden estar presentes opcionalmente, así como las condiciones de vulcanización son bien conocidas por los expertos en la materia; éstas se describen en particular en la solicitud WO 03/055801.

La cantidad de sílice según la invención que se puede aplicar para reforzar dichas matrices a base de silicona puede oscilar de 3 a 20 % en el caso de pastas de silicona, o de 5 a 50 %, preferentemente de 10 a 40 % cuando se trata de una composición de naturaleza elastomérica.

Una posible aplicación de las sílices según la invención reside en su uso como soporte de líquido, en particular debido a su buena capacidad de absorción y una fluidez muy satisfactoria.

Como líquidos, se pueden mencionar líquidos orgánicos tales como ácidos orgánicos, agentes tensioactivos, por ejemplo, de tipo aniónico o no iónico, aditivos orgánicos para caucho/polímeros, pesticidas.

Como líquidos, se utiliza preferentemente aquí especialmente aditivos líquidos tales como aromatizantes, colorantes, suplementos líquidos para alimentos (incluidos los alimentos para animales (por ejemplo, vitamina E, acetato de vitamina E, clorhidrato de colina)) o agentes conservantes, preferentemente ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido propiónico).

Las composiciones envasadas que comprenden al menos un líquido absorbido en un soporte formado por una sílice según la invención, tienen preferentemente un contenido líquido de al menos 50 % en peso, en particular comprendido entre 50 y 75 % en peso, por ejemplo entre 50 y 65 % en peso.

Además, las sílices de la invención se pueden aplicar como carga y/o soporte y/o excipiente en diversas composiciones, tales como alimentos, cosméticos, composiciones farmacéuticas, composiciones para la fabricación de pinturas o papeles.

5 También se puede mencionar el uso, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 60 % en peso, de la sílice de la invención, como soporte de disolvente y/o de aceite, en composiciones a base de polímeros destinadas a la preparación de membranas porosas separadoras de baterías ("*battery separator*"); el disolvente y/o aceite soportados, una vez extraídos después de la extrusión/calandrado, dan lugar a una red de poros.

10 La sílice según la invención, ventajosamente cuando tiene un tamaño medio o un diámetro medio de partículas comprendido entre 30  $\mu\text{m}$  y 20 mm (sílice según la segunda variante de la invención), puede incorporarse en las composiciones dentífricas durante la preparación de dichas composiciones, que puede estar en forma de una pasta o un gel, y por lo tanto puede permitir así espesar estas composiciones o proporcionarles textura.

15 Según la invención, dicha sílice se puede utilizar como agente espesante o texturizante a razón de 0,1 a 20 %, preferentemente de 0,5 a 15 %, lo más preferentemente de 1 a 10 % en peso de la composición dentífrica.

20 Dicha composición dentífrica puede comprender además otros ingredientes habituales, en particular agentes abrasivos minerales, que son insolubles en agua, opcionalmente otros agentes espesantes, humectantes, etc.

25 Como agentes abrasivos, se puede mencionar en particular sílices abrasivas, carbonato de calcio, alúmina hidratada, bentonita, silicato de aluminio, silicato de circonio, metafosfatos y fosfatos de sodio, potasio, calcio y magnesio. La cantidad total de polvo(s) abrasivo(s) puede constituir el orden del 5 al 50 % del peso de la composición dental.

Entre los otros agentes espesantes, se pueden mencionar, goma xantana, goma guar, carrageninas, derivados de celulosa, alginatos, en una cantidad que oscila hasta el 5 % en peso de dicha composición.

30 Entre los agentes humectantes, se pueden mencionar, por ejemplo, glicerol, sorbitol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, xilitol, en una cantidad del orden del 2 al 85 %, preferentemente del orden del 3 al 55 % del peso de la composición dentífrica expresada en seco.

35 Estas composiciones también pueden comprender en particular agentes tensioactivos, agentes detergentes, colorantes, antibacterianos, derivados fluorados, opacificantes, aromatizantes, edulcorantes, agentes anti-sarro, anti-placa, agentes blanqueadores, bicarbonato de sodio, antisépticos, enzimas, extractos naturales (manzanilla, tomillo...).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar, sin embargo, su alcance.

40 EJEMPLOS 1-3

Pasta dentífrica opaca modelada

- 45 - sorbitol (Neosorb 70/70 (sociedad ROQUETTE FRERES)) 45  
 - polietilenglicol PEG 1500 5  
 - sacarinato de sodio 0,2  
 - fluoruro de sodio 0,08  
 - monofluorofosfato de sodio 0,72  
 50 - agua 24,2  
 - sílice abrasiva (Tixosil 63 comercializado por la sociedad RHODIA) 10  
 - sílice de la invención 7  
 - dióxido de titanio 1  
 - aroma de menta 1  
 55 - agente espumante (30 % en agua): Texapon Z 95 P (sociedad COGNIS) 5

Medición de la viscosidad de una formulación dentífrica

60 La viscosidad se determina en un tubo de pasta de 25 mm de diámetro, en momentos predeterminados a 37 °C después de la preparación de la pasta.

El material de medición utilizado es un viscosímetro Brookfield RVT equipado con un dispositivo Helipath. La varilla T-E se utiliza a 5 rpm (revoluciones por minuto). La medición se realiza de forma descendente después de 90 segundos.

65

EJEMPLO 1

En un reactor equipado con un sistema de regulación de la temperatura y del pH y un sistema de agitación con una hélice de 3 álabes, se introdujeron 14.000 g de agua y 450 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub>, la relación ponderal (Rp) SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O del silicato de sodio utilizado es 3,46.

Después de comenzar la agitación (250 rpm), el pie de cuba así constituido se calentó a 95 °C y el pH se llevó a 7,5 en 11 minutos mediante la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l (caudal promedio de 61 g por minuto).

Una vez que se alcanzó el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 3.045 g de una solución acuosa de silicato de sodio (Rp = 3,46) a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub> a un caudal constante de 35 gramos por minuto (tiempo de adición: 87 minutos), manteniendo el pH del medio en un valor igual a 7,5 (cerca de 0,1 unidad de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, se añadieron 3.383 g de la solución de ácido sulfúrico al medio, lo que corresponde a un caudal promedio de 40 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.

Después de 87 minutos de adición, se detuvo la adición de silicato y se continuó una adición de ácido hasta que el pH de la mezcla de reacción se estabilizó a 3,6. La maduración se llevó a cabo dejando la solución en agitación durante 5 minutos.

La suspensión obtenida se filtró y se lavó en un filtro plano, luego la torta obtenida, cuya pérdida por calcinación es del 80,5 %, se desintegró mecánicamente a un pH de 5,5 y luego se secó por atomización con turbinas.

Las características físico-químicas de la sílice seca no molida obtenida son las siguientes:

- pH: 5,9
- diámetro medio de partículas: 80 µm
- diámetro medio después de ultrasonidos: 31,0 µm
- % superior a 51 µm después de ultrasonidos: 18,6
- contenido de NaSO<sub>4</sub>: 1,6 % en masa (en relación con la masa total del material en estado seco)
- superficie específica CTAB: 133 m<sup>2</sup>/g
- superficie específica BET: 143 m<sup>2</sup>/g
- absorción de aceite DOP: 305 ml/100 g
- pérdida por calcinación a 1.000 °C: 6,5 %
- contenido residual de agua después de 2 horas a 105 °C: 3,9 %
- absorción de agua: 5,8 %
- transmisión: 80 % a un índice de refracción de 1,460
- densidad de relleno en estado prensado (DRP): 0,27 g/ml
- viscosidad de la pasta dentífrica modelada después de 4 semanas: 250 mPa.s

EJEMPLO 2

Las operaciones descritas en el ejemplo comparativo 1 se repiten moliendo el producto seco, con el fin de obtener un diámetro medio de partículas de 10 µm.

Las características físico-químicas de la sílice seca molida obtenida son las siguientes:

- pH: 5,9
- diámetro medio de partículas: 10 µm
- diámetro medio después de ultrasonidos: 7 µm
- % superior a 51 µm después de ultrasonidos: 1,0
- contenido de NaSO<sub>4</sub>: 1,6 % en masa (en relación con la masa total del material en estado seco)
- superficie específica CTAB: 133 m<sup>2</sup>/g
- superficie específica BET: 143 m<sup>2</sup>/g
- absorción de aceite DOP: 315 ml/100 g
- pérdida por calcinación a 1.000 °C: 7 %
- contenido residual de agua después de 2 horas a 105 °C: 4,4 %
- absorción de agua: 5,9 %
- transmisión: 80 % a un índice de refracción de 1,460
- densidad de relleno en estado prensado (DRP): 0,1 g/ml
- viscosidad de la pasta dentífrica modelada después de 4 semanas: 325 mPa.s

EJEMPLO 3

En un reactor equipado con un sistema de regulación de la temperatura y del pH y un sistema de agitación con una hélice de 3 álabes, se introdujeron 14.000 g de agua y 630 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub>, la relación ponderal (Rp) SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O del silicato de sodio utilizado es 3,46.

Después de comenzar la agitación (250 rpm), el pie de cuba así constituido se calentó a 95 °C y el pH se llevó a 7,5 en 11 minutos mediante la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l (caudal promedio de 61 g por minuto).

Una vez que se alcanzó el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 3.600 g de una solución acuosa de silicato de sodio (Rp = 3,46) a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub> a un caudal constante de 48 gramos por minuto (tiempo de adición: 75 minutos), manteniendo el pH del medio en un valor igual a 7,5 (cerca de 0,1 unidad de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, se añadieron 3.975 g de la solución de ácido sulfúrico al medio, lo que corresponde a un caudal promedio de 53 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.

Después de 90 minutos de adición, se detuvo la adición de silicato y se continuó una adición de ácido hasta que el pH de la mezcla de reacción se estabilizó a 3,4. La maduración se llevó a cabo dejando la solución en agitación durante 5 minutos.

La suspensión obtenida se filtró y se lavó en un filtro plano, luego la torta obtenida, cuya pérdida por calcinación es del 86 %, se desintegró mecánicamente a un pH de 5 y luego se secó por atomización con turbinas.

Las características físico-químicas de la sílice seca no molida obtenida son las siguientes:

- pH: 5,3
- diámetro medio de partículas: 65 µm
- diámetro medio después de ultrasonidos: 22 µm
- % superior a 51 µm después de ultrasonidos: 3,3
- contenido de NaSO<sub>4</sub>: 1,6 % en masa (en relación con la masa total del material en estado seco)
- superficie específica CTAB: 182 m<sup>2</sup>/g
- superficie específica BET: 185 m<sup>2</sup>/g
- absorción de aceite DOP: 340 ml/100 g
- pérdida por calcinación a 1.000 °C: 6,5 %
- contenido residual de agua después de 2 horas a 105 °C: 3,9 %
- absorción de agua: 5,7 %
- transmisión: 85 % a un índice de refracción de 1,460
- densidad de relleno en estado prensado (DRP): 0,18 g/ml
- viscosidad de la pasta dentífrica modelada después de 4 semanas: 615 mPa.s

EJEMPLO 4

En un reactor equipado con un sistema de regulación de la temperatura y del pH y un sistema de agitación con una hélice de 3 álabes, se introdujeron 14.000 g de agua y 450 g de una solución acuosa de silicato de sodio a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub>, la relación ponderal (Rp) SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O del silicato de sodio utilizado es 3,46.

Después de comenzar la agitación (250 rpm), el pie de cuba así constituido se calentó a 98 °C y el pH se llevó a 7,5 en 11 minutos mediante la adición de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l (caudal promedio de 61 g por minuto).

Una vez que se alcanzó el pH de 7,5, se procedió a una adición continua de 3.150 g de una solución acuosa de silicato de sodio (Rp = 3,46) a 236 g/l como equivalente de SiO<sub>2</sub> a un caudal constante de 35 gramos por minuto (tiempo de adición: 90 minutos), manteniendo el pH del medio en un valor igual a 7,5 (cerca de 0,1 unidad de pH), por adición en el medio de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 80 g/l con un caudal controlado en función de la evolución medida para el pH del medio. En resumen, se añadieron 3.510 g de la solución de ácido sulfúrico al medio, lo que corresponde a un caudal promedio de 39 gramos de solución de ácido sulfúrico añadidos por minuto.

Después de 90 minutos de adición, se detuvo la adición de silicato y se continuó una adición de ácido hasta que el pH de la mezcla de reacción se estabilizó a 3,4. La maduración se llevó a cabo dejando la solución en agitación durante 5 minutos.

La suspensión obtenida se filtró y se lavó en un filtro plano, luego la torta obtenida, cuya pérdida por calcinación es del 86,4 %, se desintegró mecánicamente a un pH de 4,3 y luego se secó por atomización con turbinas.

La sílice seca se molió a continuación con un molino selector de martillos.

## ES 2 692 830 T3

Las características físico-químicas de la sílice seca no molida obtenida son las siguientes:

- pH: 4,6
- 5 - tamaño medio de partículas: 12  $\mu\text{m}$
- contenido de  $\text{NaSO}_4$ : 0,25 % en masa (en relación con la masa total del material en estado seco)
- superficie específica CTAB: 166  $\text{m}^2/\text{g}$
- superficie específica BET: 170  $\text{m}^2/\text{g}$
- absorción de aceite DOP: 365  $\text{ml}/100 \text{ g}$
- 10 - pérdida por calcinación a 1.000  $^\circ\text{C}$ : 5 %
- contenido residual de agua después de 2 horas a 105  $^\circ\text{C}$ : 2,5 %
- absorción de agua: 5,8 %
- densidad de relleno en estado prensado (DRP): 0,08  $\text{g}/\text{ml}$

## REIVINDICACIONES

1. Sílice precipitada que presenta:

- 5
- una superficie específica CTAB de 140 a 230 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 145 a 195 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 145 a 185 m<sup>2</sup>/g, muy particularmente de 150 a 185 m<sup>2</sup>/g, en particular de 150 a 180 m<sup>2</sup>/g,
  - una absorción de aceite DOP superior a 300 ml/100g, preferentemente superior a 310 ml/100 g, más preferentemente de 315 a 450 ml/100 g, muy particularmente de 320 a 400 ml/100 g, en particular de 340 a 380 ml/100 g,
- 10
- una absorción de agua inferior a 6 % en masa y preferentemente superior a 3 % en masa, muy particularmente superior o igual a 4 % en masa e inferior o igual a 5,8 % en masa,
  - un pH de 3,5 a 7,5, preferentemente de 4 a 7, muy particularmente de 4 a 6,
  - un nivel de anión residual, expresado como sulfato de sodio, inferior o igual a 2 % en masa, preferentemente inferior o igual a 1,5 % en masa, particularmente inferior o igual a 1 % en masa, y en particular inferior o igual a 0,5 % en masa,
- 15
- un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30 µm o comprendido entre 30 µm y 20 mm.

20

2. Sílice según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta un tamaño medio o un diámetro medio de partículas inferior a 30 µm, preferentemente inferior a 20 µm, en particular comprendido entre 5 y 15 µm, en particular entre 8 y 13 µm.

3. Sílice según la reivindicación 1, caracterizada por que presenta un tamaño medio o un diámetro medio de partículas comprendido entre 30 µm y 20 mm.

25

4. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que presenta un diámetro medio de partículas, después de la desaglomeración con ultrasonidos, a lo sumo de 35 µm, preferentemente a lo sumo de 30 µm, más preferentemente a lo sumo de 25 µm.

30

5. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que presenta una superficie específica BET, de modo que la diferencia BET-CTAB es a lo sumo de 30 m<sup>2</sup>/g, preferentemente a lo sumo de 25 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente a lo sumo de 20 m<sup>2</sup>/g, en particular a lo sumo de 10 m<sup>2</sup>/g.

35

6. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que presenta una densidad de relleno en estado prensado de a lo sumo 0,3 g/ml, preferentemente de 0,04 a 0,3 g/ml.

7. Sílice según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que está en forma de polvo.

40

8. Procedimiento de preparación de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:

- (a) realizar un pie de cuba inicial de temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente superior o igual a 90 °C, que comprende agua y un silicato, la concentración de silicato en dicho pie de cuba, expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, es inferior o igual a 15 g/l;
- (b) adición, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente 90 y 100 °C, de un agente acidificante, llevando el pH del medio a un valor comprendido entre 7 y 8, preferentemente hasta un valor comprendido entre 7,2 y 7,8, y ventajosamente entre 7,3 y 7,7 (normalmente hasta un valor esencialmente igual a 7,5);
- (c) en el medio así producido, llevar a cabo, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente entre 90 y 100 °C, la adición simultánea de un silicato y un agente acidificante, las cantidades respectivas de silicato y de agente acidificante añadidos a lo largo del tiempo se seleccionan específicamente de modo que, durante la duración de la adición:

- el pH del medio de reacción permanece comprendido entre 7 y 8, y ventajosamente entre 7,2 y 7,8; y
  - la concentración de silicio en el medio, expresada como equivalente de SiO<sub>2</sub>, permanece inferior o igual a 35 g/l;
- 55

- (d) añadir, a una temperatura comprendida entre 80 y 100 °C, preferentemente entre 90 y 100 °C, un agente acidificante al medio obtenido al final de la etapa (c) con el fin de llevar el medio a un pH comprendido entre 3 y 6,5;
  - (e) filtrar la dispersión acuosa de sílice obtenida;
  - (f) secar la torta de filtración producida al final de la filtración, preferentemente lavándola, de antemano;
  - (g) opcionalmente, moler o micronizar la sílice obtenida al final de la etapa (f),
- 60

65

dicho procedimiento se caracteriza por que la torta de filtración presenta, antes de su secado en la etapa (f), una pérdida por calcinación a 1.000 °C superior a 82 % en masa, preferentemente al menos 84 % en masa, muy particularmente de 84 a 88 %.

9. Uso de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 8, como carga de refuerzo en una matriz a base de elastómero(s), en particular claro(s) o semi-claro(s), para suelas de zapatos.
- 5 10. Uso de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 8, como carga de refuerzo en una matriz a base de silicona(s).
11. Uso de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 8 como soporte de líquidos.
- 10 12. Uso de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 8, como carga espesante, soporte y/o excipientes en una matriz orgánica o acuosa, pastosa, en gel, sólida o líquida.
13. Uso según la reivindicación 12 como carga espesante, en una composición dentífrica en forma de pasta o gel.
- 15 14. Uso de una sílice según una de las reivindicaciones 1 a 7 u obtenida por el procedimiento según la reivindicación 8 para la preparación de separadores de batería.