

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 535**

51 Int. Cl.:

A61K 8/25 (2006.01)

A61Q 11/00 (2006.01)

A61K 8/02 (2006.01)

A61K 8/21 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2019** **PCT/EP2019/065562**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.12.2019** **WO19243165**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2019** **E 19729318 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025** **EP 3810068**

54 Título: **Sílice para composiciones para el cuidado bucal**

30 Prioridad:

19.06.2018 EP 18305772

12.11.2018 EP 18306479

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2025

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (100.00%)
9 rue des Cuirassiers, Immeuble Silex 2 Solvay
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

FERAL-MARTIN, CÉDRIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 028 535 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 para composiciones para el cuidado bucal

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una sílice precipitada para su uso en composiciones para el cuidado bucal. En particular, la invención se refiere a una sílice precipitada que tiene tanto propiedades de abrasión como una buena compatibilidad con agentes terapéuticos tales como el fluoruro de estaño (II).

10

Antecedentes de la invención

Los productos para el cuidado bucal, tales como los dentífricos, pueden proporcionar beneficios de higiene tanto terapéuticos como cosméticos. Los beneficios terapéuticos incluyen la prevención de la caries, que normalmente se proporciona mediante el uso de diversas sales fluoruro; la prevención de la gingivitis mediante el uso de agentes antimicrobianos; o el control de la hipersensibilidad. Los beneficios cosméticos que proporcionan los productos bucales incluyen el control de la formación de placa y sarro, la eliminación y prevención de manchas dentales, el blanqueamiento dental, el refrescamiento del aliento y mejoras generales de la sensación en la boca.

15

20

25

Un factor diferencial entre los productos para el cuidado bucal, tales como los dentífricos, es el principio activo, el fluoruro. Las fuentes de fluoruro empleadas más habitualmente son normalmente fluoruro de sodio, monofluorofosfato de sodio y fluoruro de estaño (II). El fluoruro de sodio y el monofluorofosfato de sodio son fuentes efectivas de iones fluoruro que remineralizan y fortalecen el esmalte debilitado permitiendo así combatir las caries. Por el contrario, el fluoruro de estaño (II) no solo aporta fluoruro para combatir las caries, sino que también tiene propiedades antibacterianas y proporciona un mecanismo de acción contra la sensibilidad. El fluoruro de estaño (II) tiene propiedades tanto bactericidas como bacteriostáticas, que combaten la placa y tratan/previene la gingivitis. El fluoruro de estaño (II) también deposita una barrera mineral protectora sobre los túbulos de dentina expuestos, para ayudar a prevenir el dolor por sensibilidad debido a desencadenantes tales como alimentos y líquidos calientes o fríos.

30

Las composiciones dentífricas contienen habitualmente un abrasivo de sílice para una limpieza mecánica controlada, eliminación de la placa y pulido de los dientes. Se sabe que dichos abrasivos de sílice interactúan con otros coingredientes de las composiciones, tales como, en particular, fluoruros y compuestos de zinc. Las sílices tampoco son adecuadamente compatibles con el estaño, el estroncio ni otros cationes metálicos. Estas incompatibilidades tienen como consecuencia que estos ingredientes ya no están disponibles para inducir sus efectos beneficiosos.

35

El documento EP396460A1 divulga sílice precipitada que tiene una compatibilidad mejorada con cationes metálicos, en particular Zn, así como con el ion fluoruro. El proceso divulgado en el documento EP396460A1 para la preparación de dicha sílice precipitada comprende dos etapas de maduración realizadas a diferentes valores de pH: una primera etapa de maduración realizada a un pH de entre 6 y 8.5, y una segunda etapa de maduración realizada a un pH de entre 3 y 5. Sorprendentemente, se ha descubierto que eliminando del proceso la segunda etapa de maduración, la que se realiza a un pH de entre 3 y 5, es posible aumentar la compatibilidad de la sílice precipitada con los iones de estaño (II) a niveles que son deseables en las aplicaciones actuales de cuidado bucal.

40

El objetivo de la presente invención es proporcionar una sílice que tenga una compatibilidad mejorada con los principios activos de la composición dentífrica, en particular con fluoruro de estaño (II), y que sea eficaz a la hora de eliminar los depósitos indeseables de placa con un óptimo nivel de abrasión.

45

Sumario de la invención

El objetivo mencionado anteriormente se ha logrado con una sílice precipitada que se caracteriza por:

50

- una superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , comprendida entre 5 y 50 m²/g;
- un valor de profundidad de abrasión, Hm, de entre 3.5 y 14.0 µm; y
- una compatibilidad con iones de estaño (II) de al menos el 40 %.

55

La superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , es una medida del área superficial específica externa determinada midiendo la cantidad de bromuro de N-hexadecil-N,N,N-trimetilamonio adsorbido sobre la superficie de sílice a un pH dado.

La superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , es de al menos 5 m²/g, normalmente al menos 10 m²/g. La superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , puede ser mayor de 15 m²/g.

60

La superficie específica de CTAB no excede 50 m²/g. La superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , puede ser menor de 45 m²/g, preferentemente menor de 42 m²/g.

Para aplicaciones como un abrasivo en formulaciones dentífricas, son intervalos ventajosos de superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , de 15 a 42 m²/g, preferentemente de 15 a 40 m²/g.

5 La superficie específica de BET, S_{BET} , de la sílice de la invención no está limitada particularmente, pero es de al menos 5 m²/g, normalmente de al menos 10 m²/g. La superficie específica de BET, S_{BET} , puede ser, en algunos casos, mayor de 12 m²/g, incluso mayor de 16 m²/g. La superficie específica de BET, S_{BET} , generalmente es, como máximo, de 60 m²/g. La superficie específica de BET puede ser, ventajosamente, de 8 a 60 m²/g, incluso de 10 a 55 m²/g, incluso de 10 a 50 m²/g, preferentemente de 15 a 50 m²/g.

10 La sílice precipitada de la invención se caracteriza por un buen equilibrio de propiedades abrasivas, es decir, la capacidad de eliminar el depósito de película de los dientes sin dañar el esmalte.

15 La sílice de la invención se caracteriza por un valor de profundidad de abrasión Hm, determinado usando el ensayo de abrasión de PMMA que se describe a continuación en el presente documento, de entre 3.5 y 14.0 µm, preferentemente entre 4.0 y 13.5 µm.

20 La sílice de la invención se caracteriza ventajosamente por una compatibilidad con iones de estaño (II), determinada usando el método de compatibilidad con iones de estaño (II) que se describe a continuación en el presente documento, de al menos el 40 %. Los iones de estaño (II) son generalmente iones Sn(II) obtenidos a partir de SnF₂.

La compatibilidad con iones de estaño (II) es preferentemente de al menos el 41 %, incluso al menos el 42 %. La compatibilidad con iones de estaño (II) puede ser, ventajosamente, de hasta el 100 %, aunque son adecuados para la mayoría de las aplicaciones valores de hasta 60.

25 En una realización ventajosa, la sílice de la invención tiene una compatibilidad con iones de estaño (II) del 40 al 60 %.

30 La sílice de la invención presenta, en general, una alta compatibilidad con respecto a los cationes que habitualmente están presentes en las composiciones dentífricas. Son ejemplos destacables no limitantes de dichos cationes, por ejemplo, cationes de calcio, estroncio, bario, manganeso, indio, níquel, zinc, titanio, circonio, plata, paladio, amonio o amino. Estos cationes pueden estar en forma de sales minerales, por ejemplo, cloruro, fluoruro, nitrato, fosfato y sulfato, o en forma de sales orgánicas tales como acetatos y citratos.

35 Ventajosamente, la sílice de la invención tiene una compatibilidad con zinc, determinada usando el método de compatibilidad con Zn que se describe a continuación en el presente documento, de al menos el 50 %.

40 La sílice de la invención también presenta una buena compatibilidad con el ion fluoruro. Puede emplearse una amplia diversidad de materiales productores de iones fluoruro como fuentes de fluoruro soluble en composiciones dentífricas. Los ejemplos de materiales productores de iones fluoruro adecuados incluyen, por ejemplo, fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de estaño (II) (SnF₂), fluoruro de potasio (KF), fluoruro de estaño (II) y potasio (SnF₂-KF), fluoruro de indio (InF₃), fluoruro de zinc (ZnF₂), fluoruro de amonio (NH₄F) y clorofluoruro de estaño (II) (SnClF).

La compatibilidad con iones fluoruro de la sílice de la invención, medida en soluciones de NaF, es habitualmente mayor del 80 %, preferentemente igual o mayor del 90 %.

45 La sílice de la invención se caracteriza adicionalmente por una absorción de aceite, medida como absorción de adipato de bis(2-etilhexilo) (DOA), que está entre 90 y 180 g/100 g, normalmente entre 95 y 140 g/100 g.

Típicamente, la sílice de la invención se caracteriza por un pH de entre 5.0 y 9.0 y preferentemente entre 5.5 y 8.0.

50 La sílice de la invención se caracteriza por un número de grupos OH por superficie específica, que se expresa como número de OH/nm², que es igual a, o mayor de, 15, incluso mayor de 20, preferentemente mayor de 30. Normalmente, el número de grupos OH por superficie específica no excede 60 OH/nm².

55 Un segundo objeto de la presente invención es un proceso para la preparación de una sílice precipitada del primer objeto. Dicho proceso comprende las etapas generales de una reacción de precipitación entre un silicato y un ácido por la que se obtiene una suspensión de sílice, seguida de la separación y el secado de la suspensión.

El proceso comprende las etapas de:

- 60 (i) proporcionar una solución acuosa de silicato en un recipiente, siendo la concentración del silicato, expresada como SiO₂, en dicho recipiente inferior a 150 g/l y estando comprendido el pH de la suspensión acuosa entre 8.0 y 10.0, preferentemente entre 8.5 y 10.0;
- (ii) añadir un ácido a dicha suspensión acuosa de silicato para obtener un valor de pH para el medio de reacción de entre 5.0 y 9.0;
- 65 (iii) realizar una etapa de maduración durante un periodo de 10 a 120 minutos;

(iv) añadir un ácido al medio de reacción para disminuir el pH a un valor inferior a 5.0, preferentemente de entre 3.0 y 5.0 para obtener una suspensión de sílice;

(v) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtración; y, opcionalmente, secaren el que no se realiza ninguna etapa intermedia de envejecimiento entre las etapas (iv) y (v).

La elección del ácido y del silicato usados en las diversas etapas del proceso se realiza de una manera bien conocida en la técnica. El término "silicato" se usa en el presente documento para referirse a uno o más de un silicato que se puede añadir durante el transcurso del proceso de la invención. El silicato se selecciona típicamente del grupo que consiste en los silicatos de metales alcalinos. El silicato se selecciona ventajosamente del grupo que consiste en silicato de sodio y de potasio. El silicato puede estar en cualquier forma conocida, tal como metasilicato o disilicato.

En caso de que se use silicato de sodio, este último generalmente tiene una relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2.0 a 4.0, en particular de 2.4 a 3.9, por ejemplo, de 3.1 a 3.8.

El silicato puede tener una concentración del 3.9 % en peso al 25.0 % en peso, por ejemplo, del 5.6 % en peso al 23.0 % en peso, en particular del 5.6 % en peso al 20.7 % en peso. La concentración de silicato se expresa en términos de % en peso de SiO_2 .

El término "ácido" se usa en el presente documento para referirse a uno o más de un ácido que se puede añadir durante el transcurso del proceso de la invención. En el proceso puede utilizarse cualquier ácido. Generalmente se utiliza un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico, o un ácido orgánico, tal como ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido acético, ácido fórmico o ácido carbónico.

El ácido puede dosificarse en el medio de reacción en forma diluida o concentrada. Puede usarse el mismo ácido a diferentes concentraciones en diferentes fases del proceso. Preferentemente, el ácido es ácido sulfúrico.

En una realización preferida del proceso, se usan ácido sulfúrico y silicato de sodio en todas las fases del proceso. Preferentemente, en todas las fases del proceso se usa el mismo silicato de sodio, es decir, silicato de sodio que tiene la misma concentración expresada como SiO_2 .

En la etapa (i) del proceso, se proporciona una solución acuosa de silicato que tiene un pH de 8.0 a 10.0 en el recipiente de reacción. La solución inicial es una solución acuosa, y el término "acuosa" indica que el disolvente es agua. Preferentemente, la solución inicial tiene un pH de 8.5 a 10.0.

La concentración de silicato de la solución acuosa de silicato proporcionada en el recipiente de reacción de la etapa (i) es inferior a 150 g/l. Normalmente, la concentración de silicato es inferior a 120 g/l, preferentemente inferior a 100 g/l, incluso inferior a 50 g/l. La concentración de silicato es de al menos 10 g/l, preferentemente al menos 15 g/l. Convenientemente, la concentración de silicato puede estar entre 10 y 100 g/l, normalmente entre 10 y 75 g/l, por ejemplo, entre 10 y 50 g/l.

La solución acuosa de silicato inicial puede obtenerse de diferentes maneras.

En una primera realización, la solución acuosa de silicato inicial se obtiene añadiendo un ácido a una solución de silicato de sodio para obtener un valor de pH de 8.0 a 10.0.

Como alternativa, la solución acuosa de silicato inicial puede obtenerse añadiendo simultáneamente un ácido y un silicato a agua o a una solución de silicato inicial de tal forma que se alcancen el pH y la concentración de silicato inicial deseados.

La adición de un ácido en la fase (ii) del proceso conduce a un descenso en el pH del medio de reacción. El pH al final de la etapa (ii) es menor que el pH de la solución de silicato inicial. La adición del ácido se lleva a cabo hasta que se alcanza un valor del pH del medio de reacción de entre 5.0 y 9.0, por ejemplo, entre 6.5 y 8.0.

La temperatura del medio de reacción durante las etapas (i) y (ii) del proceso es normalmente de entre 70 y 97 °C, normalmente entre 80 y 95 °C.

Una vez que se ha alcanzado el valor de pH deseado, se realiza una maduración del medio de reacción al pH obtenido al final de la fase (ii). Esta etapa de maduración generalmente se lleva a cabo con agitación del medio de reacción. La duración de la etapa de maduración (iii) es de 10 a 120 minutos, en particular de 20 a 100 minutos, más preferentemente de 30 a 100 minutos.

La etapa de maduración (iii) puede realizarse a la misma temperatura que las etapas (i) y (ii) o a una temperatura diferente. Ventajosamente, la etapa (iii) se realiza a una temperatura mayor que la temperatura de las etapas (i) y (ii), generalmente a una temperatura de entre 85 y 100 °C.

Al final de la etapa (iii), se añade un ácido al medio de reacción para disminuir el pH hasta un valor inferior a 5.0, preferentemente entre 3.0 y 5.0 y, aún más preferentemente, entre 3.5 y 4.0 (etapa (iv)). Al final de la etapa (iv) se obtiene una suspensión de sílice precipitada.

- 5 Posteriormente, se lleva a cabo una etapa de separación de líquido/sólido en la suspensión de sílice precipitada. No se realiza ninguna etapa de maduración intermedia entre las etapas (iv) y (v)

La etapa de separación comprende normalmente una filtración, seguida, si es necesario, de una operación de lavado. La filtración se realiza de acuerdo con cualquier método adecuado, por ejemplo, por medio de un filtro de correa, un
10 filtro giratorio, por ejemplo, un filtro de vacío o, preferentemente, un filtro de prensa. El lavado se lleva a cabo normalmente con agua y/o con una solución ácida acuosa que tiene un pH de entre 2.0 y 7.0. Dependiendo del caso, pueden llevarse a cabo una o más etapas de lavado.

La torta de filtración puede someterse opcionalmente a una operación de licuefacción. El término "licuefacción"
15 pretende indicar en el presente documento un proceso en el que un sólido, concretamente la torta de filtración, se convierte en una masa parecida a un líquido. Se pretende que las expresiones "etapa de licuefacción", "operación de licuefacción" o "disgregación" signifiquen indistintamente un proceso en el que la torta de filtración se transforma en una suspensión fluida, que después puede secarse fácilmente. Después de la etapa de licuefacción, la torta de filtración está en una forma fluida, parecida a un líquido, y la sílice precipitada está de nuevo en suspensión.
20

Preferentemente, en este proceso de preparación, la suspensión de la sílice precipitada obtenida después de la etapa de licuefacción muestra, inmediatamente antes de secarse, un contenido de sólidos de al menos el 25 % en peso, en particular de al menos el 27 % en peso. El contenido de sólidos puede ser de hasta el 50 % en peso. Normalmente, el contenido de sólidos es de entre el 30 y el 40 % en peso.
25

En una realización ventajosa de la invención, durante el lavado y/o durante la etapa de licuefacción del proceso, a la sílice precipitada se le añade una solución acuosa que contiene sales de cationes metálicos. Son ejemplos destacables no limitantes de cationes metálicos adecuados, por ejemplo, los seleccionados del grupo que consiste en los cationes divalentes y/o tetravalentes de Ti, Sn, Zr, Mg, Ca, Sr, Zn y Ba. Los cationes se seleccionan preferentemente del grupo
30 que consiste en los cationes divalentes de Zn y Sn. Son sales adecuadas para la preparación de las soluciones, por ejemplo, sulfatos. Normalmente, la concentración del catión metálico en la solución es de al menos el 0.1 % en peso, incluso al menos el 0.5 % en peso. Generalmente, la concentración de cationes no excede el 2.0 % en peso.

Posteriormente, se seca la torta de filtración disgregada. La suspensión de sílice precipitada obtenida al final de la etapa de licuefacción normalmente se seca. El secado puede llevarse a cabo usando cualquier medio conocido en la técnica. Preferentemente, el secado se lleva a cabo mediante secado por pulverización. Para este fin, puede usarse cualquier tipo de secador por pulverización adecuado, especialmente un secador por pulverización de turbina o un secador por pulverización de boquilla (boquilla de presión de líquidos o de dos fluidos). En general, cuando la filtración se lleva a cabo por medio de un filtro de prensa, se usa un secador por pulverización de boquilla, y cuando la filtración se lleva a cabo por medio de un filtro de vacío, se usa un secador por pulverización de turbina.
40

Cuando se usa un secador por pulverización de boquilla, la sílice precipitada está habitualmente en forma de perlas aproximadamente esféricas.

- 45 Después del secado, puede llevarse a cabo entonces una etapa de molienda sobre el producto recuperado. La sílice precipitada que puede obtenerse entonces está generalmente en forma de polvo.

La invención también se refiere a composiciones para el cuidado bucal, preferentemente composiciones dentífricas, que contienen la sílice precipitada de la invención.

- 50 Son ejemplos de composiciones adecuadas para el cuidado bucal, por ejemplo, las descritas en los documentos US5578293, US5004597 y US5225177.

Normalmente, las composiciones dentífricas contendrán la sílice de la invención en una cantidad de entre el 5 y el 60 % en peso, preferentemente entre el 5 y el 40 % en peso. Las composiciones dentífricas que comprenden la sílice de la invención tienen una alta compatibilidad con iones Sn(II) y fluoruro, así como un nivel de abrasión equilibrado.

Si la divulgación de cualesquiera patentes, solicitudes de patente y publicaciones que se incorporan al presente documento por referencia entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud en la medida en que pueda hacer que un término no esté claro, prevalecerá la presente descripción.
60

La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es meramente ilustrativo y no limitativo del alcance de la invención.

65

MÉTODOS ANALÍTICOS

Las propiedades fisicoquímicas de la sílice precipitada de la invención se determinaron usando los métodos que se describen a continuación.

Determinación de la superficie específica de CTAB

Los valores de la superficie específica de CTAB (S_{CTAB}) se determinaron de acuerdo con un método interno derivado de la norma NF ISO 5794-1, Apéndice G.

Determinación de la superficie específica de BET

La superficie específica de BET, S_{BET} , se determinó de acuerdo con el método Brunauer - Emmett - Teller como se detalla en la norma NF ISO 5794-1, Apéndice E (junio de 2010) con los siguientes ajustes: la muestra se secó previamente a $200\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$; la presión parcial utilizada para la medición P/P^0 fue de entre 0.05 y 0.3.

Determinación del pH

El pH se mide de acuerdo con el siguiente método que deriva de la norma ISO 787/9 (pH de una suspensión al 5 % en agua):

Equipo: medidor de pH calibrado (precisión de lectura de 1/100), electrodo de vidrio combinado, vaso de precipitados de 200 ml, probeta de medición de 100 ml, precisión de la balanza de aproximadamente 0.01 g.

Procedimiento: se pesan 5.00 gramos de sílice con una variación de aproximadamente 0.01 gramos en el vaso de precipitados de 200 ml. Posteriormente se añaden 95 ml de agua, medidos en la probeta de medición graduada, a la sílice en polvo. La suspensión obtenida de este modo se agita enérgicamente (agitación magnética) durante 10 minutos. Después se lleva a cabo la medición de pH.

Determinación de la profundidad de abrasión Hm

La abrasividad de la sílice se determinó de acuerdo con un método interno usando placas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como sustrato. Se usaron placas de PMMA fundidas (Altuglas CN, Atoglas, dureza Shore D 60-70) de 89 x 20 x 7.5 mm como sustrato. En cada placa, se definió una zona de cepillado de 3 mm de ancho (área de ensayo) usando cinta adhesiva y después se sometió a 10 000 ciclos de cepillado usando cepillos de dientes Brosserie Française, mantenidos a un ángulo de 15° y a una carga de 240 g, en presencia de suspensiones de sílice abrasiva preparada de acuerdo con el protocolo ISO11609:2010. La profundidad de abrasión (Hm, expresada en μm) al final de los ciclos de cepillado se midió a través de un área de 20 x 10 mm que incluía el área de ensayo mediante perfilometría óptica (Altimet Altisurf 500) en placas enjuagadas. El área alrededor del área de ensayo se usó para definir la base de referencia para la determinación de la perfilometría óptica.

Determinación de la compatibilidad con iones Sn(II)

La compatibilidad de la sílice precipitada con iones Sn(II) se determinó usando una modificación del método divulgado en el documento EP2349488B1.

El método se realizó como se indica a continuación:

(1) se preparó una solución en gluconato de sodio que contenía el 0.45 % en peso de SnF_2 y del 0.6 al 1.0 % en peso de gluconato de sodio en un disolvente compuesto de una mezcla de agua y sorbitol (la cantidad de sorbitol en como máximo el 70 %). Las cantidades de sorbitol y gluconato de sodio se ajustaron para evitar la precipitación de hidróxido de estaño (II).

(2) Se dispersaron 40 g de sílice en 200 g de la solución obtenida en (1). El pH se ajustó a 6.2-6.3 mediante la adición de NaOH 0.1 N. La suspensión obtenida de esta manera se agitó durante 5 horas a 50 °C burbujeando nitrógeno para evitar cualquier oxidación.

(3) La suspensión se filtró a través de un filtro de PVDF de 45 mm.

(4) Se midió la concentración de Sn(II) en la solución preparada en (1) y en el sobrenadante obtenido en (3) usando plasma acoplado inductivamente (ICP-OES usando un instrumento PlasmaQuant PQ9000 Elite).

La compatibilidad con Sn(II) se calculó como la relación de iones Sn(II) disponibles en la solución obtenida al final de la etapa (3) con respecto al valor teórico de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{compatibilidad con Sn(II)(\%)} = \frac{\text{Sn(II) en el sobrenadante (3)}}{\text{Sn(II) en solución (1)}} \times 100$$

Determinación de la compatibilidad con iones fluoruro

- 5 La cantidad de iones fluoruro en la solución se determinó usando un electrodo selectivo de iones fluoruro (Perfection o equivalente). La cantidad de iones fluoruro se determinó por medio del software LabX. Se realizó una curva de calibración midiendo el potencial de dos soluciones patrón (190 ppm y 1900 ppm).

10 La determinación de la compatibilidad con iones fluoruro de la sílice precipitada se determinó como se indica a continuación:

15 (1) Se preparó una solución inicial que contenía NaF en un vial de polipropileno de 1000 ml añadiendo 19.3 g (± 0.1) de NaH_2PO_4 , 51.1 g (± 0.1) de Na_2HPO_4 y 90 ml de una solución de NaF a 40 g/l y después llevando el volumen de la solución hasta 1000 ml con agua destilada. La solución inicial tiene una concentración de iones fluoruro de 1628 ppm y tampón fosfato 0.5 M.

(2) Preparación de la solución de muestra: Se añadieron 26 g (± 0.05) de TISAB-F⁻ a 10 ml de la solución inicial preparada en (1).

20 (3) Ensayo de la muestra de sílice: se añadieron 7 g (± 0.05) de sílice a 30 g (± 0.05) de la solución inicial preparada en (1) y se agitó durante 1 hora a 60 °C. La sílice se separó de la solución por centrifugación a 10 000 rpm durante 15 minutos. Después se determinó la concentración de iones fluoruro en la solución sobrenadante.

25 (4) Se añadieron 26 g (± 0.05) de TISAB-f - a 10 ml de solución de sobrenadante y se midió el ion fluoruro a temperatura ambiente.

30 La compatibilidad con iones fluoruro se calculó como la relación de iones fluoruro disponibles en la solución después del contacto con sílice (sobrenadante de la etapa (3)) con respecto al valor teórico de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$F - \text{compatibilidad (\%)} = \frac{F - \text{en el sobrenadante (3)}}{F - \text{en solución (1)}} \times 100$$

Determinación de la absorción de aceite

- 35 La absorción de aceite (número DOA) se determinó usando un método basado en ASTM D 2414 para negro de carbón modificado para sílice precipitada. Se añaden 20 g (+/- 0.1 g) de sílice precipitada a la cámara de amasado (absorciómetro "C" de Brabender) con la ayuda de la espátula. A la mezcla se le añaden gota a gota 20 g (+/- 0.1 g) de adipato de bis(2-etilhexilo) (DOA, CAS [103-23-]) con una velocidad de dosificación de 4 ml/min a temperatura ambiente con mezclado continuo (velocidad de rotación de las palas de la amasadora 125 rpm). Se necesita muy poca fuerza para el proceso de incorporación por mezclado que se controla mediante el uso de la pantalla digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, y esto se aprecia por un aumento pronunciado en la fuerza de mezclado requerida. Cuando la pantalla alcanza 0.5 Nm, la amasadora y la dosificación de DOA se apagan mediante un contacto eléctrico. El motor síncrono para entrada de DOA tiene acoplamiento a un contador digital, por lo que se puede leer el consumo de DOA en ml. La absorción de DOA de una sílice se determina como la cantidad de DOA a la que el par está al 70 % de su valor máximo. Este valor se determina y se calcula con el software ABSORPTOMETER. La absorción de DOA se expresa en g/(100 g).

Determinación de la densidad de silanol

- 50 Las muestras se analizaron usando la técnica ATD-ATG en la termobalanza LF1100 de Mettler y un espectrómetro Tensor 27 de Bruker equipado con una celda de gases, con el siguiente programa: Aumento de temperatura de 25 °C a 1100 °C a 10 °C/min, al aire (60 ml/min), en crisol de Al_2O_3 de 150 µl. La densidad de silanol está directamente relacionada con la pérdida de masa entre 200 °C y 800 °C. La pérdida de masa (%) entre 200 °C y 800 °C se identifica como $\Delta W\%$ de este valor.

55 La relación de silanol (mmol/g) se define por:

$$T_{\text{SiOH}} = \Delta W \cdot 2 \cdot 1000 / (18.015 \cdot 100) = 1.11 \cdot \Delta W$$

- 60 La densidad de silanol (OH/nm^2) se calcula mediante:

$$D = T_{\text{SiOH}} \cdot N_A / 10^{21} \cdot S_{\text{BET}} = T_{\text{SiOH}} \cdot 602.2 / S_{\text{BET}}$$

en donde Na : número de Avogadro

Ejemplo 1

5 En un reactor de acero inoxidable de 2500 l se introdujeron: 156.6 l de agua y 32.8 kg de una solución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.43$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19.6 \%$ en peso, utilizado en todas las etapas del proceso). El pH inicial de la solución era 9.4.

10 La solución obtenida se agitó y se calentó hasta alcanzar 95°C . Después de esta primera etapa, se añadió una solución al 7.7% en peso de ácido sulfúrico a un caudal de 4.2 kg/min para alcanzar un pH de 8.9 y una relación de neutralización del 88% . Se usó la misma solución de ácido sulfúrico para todas las etapas del proceso.

La relación de neutralización se define por la siguiente relación:

15 Relación de neutralización (%) = (número de H^+ (mol))/(número de OH^- (mol)).

Durante un periodo de 38.3 min, se introdujeron simultáneamente silicato de sodio (caudal: 10.1 kg/min), agua (caudal: 8.6 kg/min) y solución de ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización total del 90% y un valor de pH de 8.9.

20 Al final de la primera adición simultánea, durante un periodo de 21 min, se introdujeron: silicato de sodio (caudal: 10.1 kg/min) y ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización del 90% y un valor de pH de 8.9.

25 Después, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 7.0 con ácido sulfúrico (caudal: 5.0 kg/min). Se llevó a cabo una etapa de maduración durante un periodo de 82 min a pH 7.0. Después de 82 min, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 4.0 con ácido sulfúrico (caudal: 11.9 kg/min). Se obtuvo una suspensión de sílice precipitada.

30 La suspensión se filtró y se lavó en un filtro de tambor. La humedad de la torta era superior al 45% en peso. La torta de filtración obtenida se disgregó mecánicamente y se añadió agua para obtener una suspensión de SiO_2 al 30% en peso de sílice. El pH se ajustó con ácido sulfúrico para alcanzar un valor inferior a 5.0.

El producto se secó por atomización. El producto se obtuvo en forma de polvo con una humedad inferior al 5% en peso. Las propiedades fisicoquímicas del producto se indican en la Tabla I.

35 Ejemplo 2

En un reactor de acero inoxidable de 2500 l se introdujeron: 158.3 l de agua y 32.7 kg de una solución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.45$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19.5 \%$ en peso, utilizado en todas las etapas del proceso). El pH inicial de la solución era 9.4.

40 La solución obtenida se agitó y se calentó hasta alcanzar 95°C . Después de esta primera etapa, se añadió solución de ácido sulfúrico (a una concentración del 7.7% en peso; la misma solución se usó en todas las etapas del proceso) a un caudal de 4.0 kg/min para alcanzar un pH de 8.1 y una relación de neutralización del 85% .

45 Durante un periodo de 38.3 min, se introdujeron simultáneamente: silicato de sodio (caudal: 11.7 kg/min), agua (caudal: 8.6 kg/min) y solución de ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización del 90% y un pH de 8.1.

50 Al final de la primera adición simultánea, durante un periodo de 21.1 min, se introdujeron silicato de sodio (caudal: 10.1 kg/min) y ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización del 90% y un pH de 8.1

El pH del medio de reacción se llevó a un valor de 7.0 con ácido sulfúrico (caudal: 4.9 kg/min). Se llevó a cabo una etapa de maduración durante un periodo de 77 min a un pH de 7.0. Después de 77 min, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 4.0 con ácido sulfúrico (caudal: 11.8 kg/min).

55 Se obtuvo una suspensión de sílice precipitada. La suspensión se filtró y se lavó en una placa de filtro. La humedad de la torta era superior al 45% en peso. La torta de filtración obtenida se disgregó mecánicamente y se añadió agua para obtener una suspensión de SiO_2 al 30% en peso de sílice. El pH se ajustó con ácido sulfúrico para alcanzar un valor inferior a 5.0.

60 El producto se secó por atomización. El producto obtenido estaba en forma de polvo con una humedad inferior al 5% en peso. Las propiedades fisicoquímicas del producto se indican en la Tabla I.

Ejemplo 3

En un reactor de acero inoxidable de 2500 l se introdujeron: 156.6 l de agua y 32.76 kg de una solución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.45$; concentración de $\text{SiO}_2 = 19.5 \%$ en peso, utilizado en todas las etapas del proceso). El pH inicial de la solución era 9.4.

La solución obtenida se agitó y se calentó hasta alcanzar 95°C . Después de esta primera etapa, se añadió una solución de ácido sulfúrico al 7.8% en peso (la misma solución se usó en todas las etapas del proceso) a un caudal de 4.0 kg/min para alcanzar un pH de 7.3 y una relación de neutralización del 85.8% .

Durante un periodo de 38.9 min, se introdujeron simultáneamente: silicato de sodio (caudal: 9.9 kg/min), agua (caudal: 8.6 kg/min) y ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización total igual al 89.0% y un pH de 7.3.

Al final de la primera adición simultánea, durante un periodo de 16.4 min, se introdujeron: silicato de sodio (caudal: 10.2 kg/min) y ácido sulfúrico para obtener una relación de neutralización del 88.9% y un pH de 7.3.

El pH del medio de reacción se llevó a un valor de 7.0 con ácido sulfúrico a un caudal de 4.9 kg/min . A pH 7.0, se llevó a cabo una etapa de maduración durante un periodo de 80 min. Después de 80 min, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 4.0 con ácido sulfúrico a un caudal de 11.8 kg/min .

Se obtuvo una suspensión de sílice precipitada. La suspensión se filtró y se lavó en una placa de filtro. La humedad de la torta era superior al 45% en peso.

La torta de filtración obtenida se disgregó mecánicamente y se añadió agua para obtener una suspensión de SiO_2 al 30% en peso de sílice. Después, el pH se ajustó con ácido sulfúrico para alcanzar un valor inferior a 5.0.

El producto se secó por atomización. El producto obtenido estaba en forma de polvo con una humedad inferior al 5% en peso. Las propiedades fisicoquímicas del producto se indican en la Tabla I.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor de acero inoxidable de 170 l se introdujeron: 17.8 l de agua y 7 kg de una solución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.44$; concentración de $\text{SiO}_2 = 12 \%$ en peso). Se usó la misma solución de silicato de sodio para todas las etapas del proceso.

La solución obtenida se agitó y se calentó hasta alcanzar 90°C . Una vez que se alcanzó la temperatura establecida, se añadió ácido sulfúrico (solución al 7.7% en peso) (caudal: 491 g/min) hasta que el medio de reacción alcanzó el valor de pH de 9.0. Se usó la misma solución de ácido sulfúrico para todas las etapas del proceso.

Simultáneamente, durante un periodo de 60 min, se introdujeron: silicato de sodio, a un caudal de 1429 g/min , y ácido sulfúrico. El caudal del ácido sulfúrico se reguló para que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 9.0.

Al final de la adición simultánea, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 7.0 con ácido sulfúrico. Simultáneamente, el medio de reacción se calentó a 95°C . El resto del proceso se llevó a cabo a esta temperatura. Se llevó a cabo una primera etapa de maduración a pH 7.0 durante un periodo de 75 min. Después de 75 min, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 4.0 con ácido sulfúrico (caudal: 680 g/min). A pH 4.0, se llevó a cabo una segunda etapa de maduración durante un periodo de 10 min para obtener una suspensión de sílice precipitada.

La suspensión de sílice precipitada se filtró y se lavó en una placa de filtro. La humedad de la torta era superior al 30% en peso.

La torta de filtración obtenida se disgregó mecánicamente y se añadió agua para obtener una suspensión de SiO_2 que tenía un 30% en peso de contenido de sílice.

El producto se secó mediante secado por pulverización. El producto obtenido, en forma de polvo, tenía un contenido de humedad inferior al 7% en peso. Las propiedades fisicoquímicas del producto se indican en la Tabla I.

Ejemplo comparativo 2

En un reactor de acero inoxidable de 10 l se introdujeron: 0.957 l de agua y 385 g de una solución de silicato de sodio (relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.43$; concentración de $\text{SiO}_2 = 12 \%$ en peso). Se usó la misma solución de silicato de sodio para todas las etapas del proceso.

La solución obtenida se agitó y se calentó hasta alcanzar 90°C . A esta temperatura, se añadió ácido sulfúrico (solución al 7.7% en peso) a un caudal de 22 g/min hasta que el medio de reacción alcanzó el valor de pH de 9.5. Se usó la misma solución de ácido sulfúrico para todas las etapas del proceso.

Simultáneamente, durante un periodo de 55 min, se introdujeron: silicato de sodio (caudal: 85.2 g/min) y ácido sulfúrico. El caudal del ácido sulfúrico se reguló para que el pH del medio de reacción se mantuviera a un valor de 9.5.

- 5 Al final de la adición simultánea, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 7.0 con ácido sulfúrico. Simultáneamente, el medio de reacción se calentó a 95 °C. El resto del proceso se llevó a cabo a esta temperatura. Se realizó una primera etapa de maduración a pH 7.0 durante un periodo de 50 min. Después de 50 min, el pH del medio de reacción se llevó a un valor de 4.0 con ácido sulfúrico a un caudal de 45.4 g/min. A pH 4.0, el medio de reacción se sometió a una segunda etapa de maduración durante un periodo de 30 min y se obtuvo una suspensión de sílice precipitada.

La suspensión se filtró y se lavó en una placa de filtro. La humedad de la torta era superior al 30 % en peso.

- 15 La torta de filtración obtenida se disgregó mecánicamente y se añadió agua para obtener una suspensión de SiO₂ que contenía un 30 % en peso de sílice.

El producto se secó mediante secado por pulverización. El producto obtenido, en forma de polvo, tenía un contenido de humedad inferior al 7 % en peso. Las propiedades fisicoquímicas del producto se indican en la Tabla I.

Tabla I

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2
BET (m ² /g)	35	38	48	64	72
CTAB (m ² /g)	31	32	37	60	52
Profundidad de abrasión Hm (μm)	8.8	13.1	11.1	4.8	6.8
DOA (g/100 g)	113	105	110	129	122
pH	5.9	6.1	6.3	7.0	7.1
Compatibilidad con Sn(II) (%)	45	48	45	37	29
Compatibilidad con F-(de NaF) (%)	92	94	91	92	92
OH/nm ²	51	51	35	25	27

- 20 Los datos de la Tabla 1 muestran que las sílices de la invención tienen una mayor compatibilidad con iones de estaño (II) en comparación con sílices obtenidas con un proceso como el divulgado en el documento EP396460A1.

- 25 Se determinó que la compatibilidad de una sílice precipitada conocida para uso en composiciones dentífricas, Zeodent® 113 (comercializada por Huber) que tiene una superficie específica de CTAB, S_{CTAB}, de 53 m²/g, con iones Sn(II) era del 24 %.

- 30 Por lo tanto, la sílice de la invención proporciona una alta disponibilidad de iones Sn(II) y fluoruro en composiciones que comprenden fluoruro de estaño (II) así como buenos niveles de abrasión (buen equilibrio entre eliminación de placa y abrasión).

REIVINDICACIONES

1. Una sílice precipitada que está caracterizada por:

- 5 - una superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , comprendida entre 5 y 50 m²/g;
 - un valor de abrasión Hm de entre 3.5 y 14.0 µm; y
 - una compatibilidad con iones de estaño (II) de al menos el 40 % en la que la compatibilidad de S_{CTAB} , Hm y el ion de estaño se determinan según los métodos descritos en la descripción.

10 2. La sílice precipitada de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada por un número de OH por superficie específica igual a, o mayor de, 15 OH/nm².

3. Una sílice precipitada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por:

- 15 - una superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , comprendida entre 15 y 50 m²/g;
 - un valor de abrasión Hm de entre 4.0 y 14.0 µm;
 - una compatibilidad con iones de estaño (II) de al menos el 40 %, y
 - un número de OH por superficie específica igual a, o mayor de, 30 OH/nm².

20 4. La sílice precipitada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la compatibilidad con iones de estaño (II) es de entre el 40 y el 60 %.

 5. La sílice precipitada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la superficie específica de CTAB, S_{CTAB} , está comprendida entre 15 y 45 m²/g.

25 6. La sílice precipitada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el número de OH por superficie específica es de entre 30 y 60 OH/nm².

30 7. La sílice precipitada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una compatibilidad con iones fluoruro de al menos el 80 % en el que la compatibilidad del ion fluoruro se determina por el método descrito en la descripción.

 8. Un proceso para la preparación de una sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende las etapas de:

- 35 (i) proporcionar una solución acuosa de silicato en un recipiente, siendo la concentración del silicato, expresada como SiO₂, en dicho recipiente inferior a 150 g/l y estando comprendido el pH de la suspensión acuosa entre 8.0 y 10.0, preferentemente entre 8.5 y 10.0;
 (ii) añadir un ácido a dicha suspensión acuosa de silicato para obtener un valor de pH para el medio de reacción
 de entre 5.0 y 9.0;
 (iii) realizar una etapa de maduración durante un periodo de 10 a 120 minutos;
 (iv) añadir un ácido al medio de reacción para disminuir el pH a un valor inferior a 5.0, preferentemente de entre
 3.0 y 5.0 para obtener una suspensión de sílice;
 (v) someter dicha suspensión de sílice a filtración para proporcionar una torta de filtración; y, opcionalmente,
 45 secar, en el que no se realiza ninguna etapa intermedia de envejecimiento entre las etapas iv) y v).

9. El proceso de la reivindicación 8 en donde la concentración de silicato en la solución acuosa de silicato en la etapa (i) es de entre 10 y 50 g/l.

50 10. El proceso de la reivindicación 8 o 9 en donde la duración de la etapa (iii) es de entre 30 y 100 minutos.

11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 en donde la etapa (iii) se realiza a una temperatura mayor que la temperatura de las etapas (i) y (ii).

55 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en donde la etapa (iii) se realiza a un pH de entre 5.0 y 9.0.

13. Una composición para el cuidado bucal que comprende una sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

60 14. Una composición dentífrica que comprende la sílice precipitada de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y una cantidad terapéuticamente activa de fluoruro de estaño (II).