

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 477**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)

G03G 9/097 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2021** **E 21156535 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023** **EP 4043398**

54 Título: **Sílice con carga triboeléctrica reducida para aplicaciones de tóner**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2023

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

GIESSELER, MAREIKE;
MENZEL, DR., FRANK;
LYGIN, DR., ALEXANDER y
GOLCHERT, RAINER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 956 477 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 con carga triboeléctrica reducida para aplicaciones de tóner

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a una sílice pirógena modificada superficialmente con una carga triboelectrostática reducida, así como al método de preparación y a la utilización de la misma en el tóner.

10 **Antecedentes de la invención**

El tóner se puede utilizar en dispositivos de formación de imágenes, como por ejemplo impresoras, copiadoras y máquinas de fax, para formar imágenes sobre una lámina de soporte. El aparato de formación de imágenes puede transferir el tóner de un depósito al soporte por medio de un sistema de revelado que utiliza cargas diferenciales generadas entre las partículas de tóner y los diversos componentes del sistema de revelado. El control de la carga triboeléctrica del tóner y de las propiedades de flujo se puede lograr mediante la modificación de la superficie del tóner seco y la fijación de partículas finas en la superficie de las partículas de tóner. La carga triboeléctrica de una partícula de tóner se puede controlar en gran medida mediante la elección correcta de aditivos externos. Debido a su gran pureza y a su muy bajo contenido en agua, las sílices pirógenas son excelentes aislantes, es decir, tienen una resistencia eléctrica muy alta. Por consiguiente, las sílices pirógenas son capaces de acumular y transportar elevadas cargas electrostáticas al chocar con otras partículas. El término "carga triboeléctrica" se utiliza habitualmente en la tecnología del tóner, ya que hace referencia a la generación de carga electrostática a través de la fricción entre superficies. Esta propiedad hace que la sílice pirógena sea muy eficaz para controlar y ajustar las características de carga de un tóner de una manera bien definida. En esencia, la superficie del tóner adopta las características de una superficie de sílice pirógena y se carga en consecuencia.

Descripción de la técnica anterior

Diversas partículas de sílice pirógena modificada superficialmente se pueden aplicar como aditivos en formulaciones de tóner. La selección de un aditivo de sílice adecuado viene determinada por los requisitos de una aplicación de tóner concreta. Uno de los parámetros más importantes que determinan la utilidad de la sílice en un tóner es su carga triboelectrostática (también denominada simplemente carga triboeléctrica). Dependiendo de las propiedades físico-químicas de la sílice pirógena, incluida la química de modificación de la superficie, el área superficial de las partículas, etc., se puede conseguir una amplia gama de carga triboeléctrica. Por lo tanto, la sílice pirógena modificada superficialmente AEROSIL® R 976 S con un área superficial BET de 215-265 m²/g producida por Evonik Industries proporciona una carga triboeléctrica de -680 µC/g, mientras que otra sílice modificada superficialmente del mismo fabricante, AEROSIL® NA 200 Y (BET = 100-150 m²/g), proporciona una carga triboeléctrica de +260 µC/g. Estas y otras sílices pirógenas típicas adecuadas para su uso en tóneres se describen en el folleto del producto "AEROSIL® Fumed Silica and AEROXIDE® Oxides for Toner Technical Information TI 1222" disponible en línea en www.aerosil.com.

Las sílices pirógenas tratadas superficialmente con una alta carga negativa suelen ser muy hidrófobas, mientras que las partículas cargadas positivamente o las partículas con una carga negativa reducida a menudo se modifican superficialmente con aminosilanos polares o elementos de trialquilamonio cuaternario, lo que hace que dichas partículas sean menos hidrófobas o incluso hidrófilas. Por lo tanto, el documento EP 0992857 A2 describe en el ejemplo 1 la preparación de un polvo de sílice altamente hidrófobo con una carga triboeléctrica de -300 µC/g utilizando (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano como agente de tratamiento superficial. El ejemplo comparativo 1 de la misma solicitud de patente muestra la preparación de una sílice altamente hidrófila con una carga triboeléctrica de -150 µC/g, tratada superficialmente con 3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y 1,3-diaminopropano.

Las propiedades de electrificación de las composiciones de tóner que contienen sílices hidrófilas con una afinidad relativamente alta por el agua pueden depender de los cambios ambientales, como por ejemplo la variación de la humedad.

Tanto las sílices pirógenas con tratamiento superficial altamente hidrófobas como las hidrófilas se suelen caracterizar por un contenido de carbono relativamente alto. Por consiguiente, se requieren cantidades relativamente elevadas de agentes de tratamiento superficial, a menudo caros.

Para las composiciones de tóner con carga triboeléctrica reducida se necesitan partículas de sílice pirógena de superficie modificada con una carga eléctrica reducida. Dichas partículas de sílice se caracterizan a menudo por una relación relativamente alta de carga triboeléctrica en relación con el área superficial BET. Por lo tanto, la sílice pirógena modificada superficialmente AEROSIL® RX 50 (fabricante: Evonik Industries) con una carga triboeléctrica de -200 µC/g, un área superficial BET de 25-45 m²/g (carga triboeléctrica/media BET = -5,7 µC/m²), y un contenido de carbono de 0,5-1,0 % en peso.

En otros casos, las sílices pirógenas con una carga triboeléctrica reducida, por ejemplo, de - 200 $\mu\text{C/g}$ a + 200 $\mu\text{C/g}$ muestran contenidos de carbono relativamente altos en relación con el área superficial. Por lo tanto, la sílice pirógena modificada superficialmente AEROSIL® RY 50 (fabricante: Evonik Industries) con una carga triboeléctrica de -110 $\mu\text{C/g}$ tiene un área superficial BET de 15-45 m^2/g y un contenido de carbono de 3,0-5,0 % en peso (contenido de carbono/promedio BET > 0,100 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$). El polvo de sílice pirógena descrito en el ejemplo 2 del documento EP 0992857 A2 muestra una carga triboeléctrica de +200 $\mu\text{C/g}$, un área superficial BET de 130 m^2/g y un contenido de carbono de 5,5 % en peso (contenido de carbono/BET = 0,042 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$).

El documento EP 1304361 describe un proceso para la preparación de sílice pirogénica en donde la superficie se trata con un agente sililante. Dicha sílice tiene un área superficial específica de 10 a 300 m^2/g y un contenido de carbono de al menos el 1,0 % en peso. La sílice se emplea para mejorar y controlar las propiedades de flujo del polvo y/o para regular y controlar las propiedades de carga triboeléctrica de un tóner.

Problema y solución

El problema técnico abordado por la presente invención es el de proporcionar una sílice pirógena particularmente adecuada para su uso como aditivo en composiciones de tóner con una carga superficial relativamente baja.

Las propiedades de electrificación de dichas composiciones de tóner no deben depender de los cambios ambientales, como por ejemplo la humedad.

Se debe reducir al mínimo la cantidad de agente de tratamiento superficial necesario para producir dichos polvos de sílice pirógena.

La presente invención proporciona sílice pirógena tratada superficialmente, caracterizada por:

una carga triboelectrostática de -500 $\mu\text{C/g}$ a +500 $\mu\text{C/g}$;

una relación entre la carga triboelectrostática y el área superficial BET de -3,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +3,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$;

una humectabilidad por metanol de al menos el 20 % en volumen de metanol en la mezcla metanol/agua;

una relación entre el contenido de carbono y el área superficial BET de como máximo 0,020 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$.

Dicha sílice pirógena es especialmente adecuada para su uso como aditivo en composiciones de tóner con una carga superficial relativamente baja. Las propiedades de electrificación de las composiciones de tóner resultantes no dependen de los cambios ambientales, como por ejemplo la humedad. La cantidad de agente de tratamiento superficial necesaria para producir dicha sílice pirógena es relativamente baja, lo que reduce los costes de producción de dichas sílices.

Sílice

La sílice de la presente invención se presenta preferiblemente en forma de partículas, por ejemplo, como polvo o gránulos. Más preferiblemente, la sílice inventiva es un polvo de sílice.

En la presente invención, se entiende por "gránulos" un material sólido granulado, fácilmente vertible y de flujo libre. Los gránulos pueden tener forma de partículas granuladas esféricas o de cualquier otra forma, como pelets, anillos, etc., o de fragmentos irregulares de un material granular triturado, por ejemplo, con una distribución estadística del tamaño de las partículas.

El término "polvo" en el contexto de la presente invención engloba partículas finas.

El término "carga triboeléctrica" utilizado en el contexto de la presente invención equivale al término "carga triboelectrostática". Este parámetro se utiliza habitualmente para evaluar las propiedades electrostáticas de diferentes aditivos de tóner. El valor de la carga triboeléctrica se puede determinar utilizando un electrómetro estático de soplado, por ejemplo, según se describe en el párrafo [0118] del documento EP2676930A1.

Para medir una carga triboeléctrica se puede aplicar el siguiente proceso:

Se introducen 50 g de un soporte de ferrita no recubierto y 0,1 g de las partículas de sílice pirógena (las partículas gruesas de sílice se pueden moler o triturar antes de la medición, si es necesario) en un recipiente de vidrio de 75 ml, se tapan con una tapa y se mezclan a la velocidad de rotación de 90 rpm durante cinco minutos utilizando un mezclador TURBULA®. Posteriormente, se extraen 0,1 g de la mezcla preparada de este modo y se someten a soplado de nitrógeno durante 1 minuto y a medición de la carga triboeléctrica mediante el uso de un electrómetro estático de

soplado (Modelo TB-200, fabricante: Toshiba Chemical). La medición se realiza a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 55 %.

- 5 La sílice pirógena inventiva tiene una carga triboelectrostática de -500 $\mu\text{C/g}$ a +500 $\mu\text{C/g}$, preferiblemente de -400 $\mu\text{C/g}$ a +400 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -300 $\mu\text{C/g}$ a +300 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -250 $\mu\text{C/g}$ a +250 $\mu\text{C/g}$, preferiblemente de -200 $\mu\text{C/g}$ a +200 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -200 $\mu\text{C/g}$ a +100 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -200 $\mu\text{C/g}$ a +50 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -200 $\mu\text{C/g}$ a 0 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -150 $\mu\text{C/g}$ a 0 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -100 $\mu\text{C/g}$ a 0 $\mu\text{C/g}$, más preferiblemente de -90 $\mu\text{C/g}$ a 0 $\mu\text{C/g}$.
- 10 La carga triboelectrostática relativamente baja de la sílice inventiva permite utilizarla en composiciones de tóner con una carga superficial relativamente baja.

La sílice de acuerdo con la invención puede tener un contenido de carbono del 0,05 % al 10 % en peso, preferiblemente del 0,1 % al 5,0 % en peso, más preferiblemente del 0,2 % al 4,0 % en peso, más preferiblemente del 0,3 % al 3,0 % en peso, aún más preferiblemente del 0,4 % al 2,5 % en peso, aún más preferiblemente del 0,5 % al 2,0 % en peso. El contenido de carbono se puede determinar mediante análisis elemental de acuerdo con la norma EN ISO3262-20:2000 (capítulo 8). La muestra analizada se pesa en un crisol cerámico, provisto de aditivos de combustión y calentado en un horno de inducción bajo un flujo de oxígeno. El carbono presente se oxida a CO_2 . La cantidad de gas CO_2 se cuantifica mediante detectores de infrarrojos. El contenido de carbono declarado de la sílice de acuerdo con la invención hace referencia a todos los componentes de la sílice que contienen carbono, excepto los compuestos no combustibles como, por ejemplo, el carburo de silicio.
- 15
- 20
- 25 La sílice de la invención puede tener un área superficial BET superior a 20 m^2/g , preferiblemente de 30 m^2/g a 500 m^2/g , más preferiblemente de 50 m^2/g a 400 m^2/g , más preferiblemente de 70 m^2/g a 300 m^2/g , más preferiblemente de 80 m^2/g a 200 m^2/g . El área superficial específica, también denominada simplemente área superficial BET, se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 9277:2014 mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método Brunauer-Emmett-Teller.
- 30 La sílice de acuerdo con la invención tiene una relación entre el contenido de carbono y el área superficial BET de como máximo 0,020 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente como máximo 0,019 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente como máximo 0,018 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente como máximo 0,017 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente como máximo 0,016 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$, más preferiblemente 0,005 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$ a 0,015 % en peso $\times \text{g}/\text{m}^2$. El término "% en peso" significa en el contexto de la presente invención "% en peso".
- 35 Por lo tanto, en comparación con las sílices conocidas, la sílice inventiva se caracteriza por una relación relativamente baja entre el contenido de carbono y el área superficial BET. Por consiguiente, las propiedades de sílice deseadas, por ejemplo, para aplicaciones de tóner, se pueden lograr con menores cantidades de agentes de tratamiento superficial.
- 40 La relación entre la carga triboeléctrica y el área superficial BET de la sílice inventiva es de -3,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +3,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, preferiblemente de -3,0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +3,0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, más preferiblemente de -2,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +2,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, más preferiblemente de -2,3 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +2,3 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, preferiblemente -2,3 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +1,0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, más preferiblemente -2,0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +1,0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, más preferiblemente -1,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a +0,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$, más preferiblemente -1,5 $\mu\text{C}/\text{m}^2$ a 0 $\mu\text{C}/\text{m}^2$.
- 45 Por lo tanto, las sílices inventivas se caracterizan por los valores relativamente bajos de la carga triboelectrostática y, simultáneamente, áreas superficiales BET relativamente altas, proporcionando una combinación muy especial de propiedades básicas particularmente útiles para determinadas composiciones de tóner.
- 50 La sílice de acuerdo con la presente invención tiene preferiblemente un tamaño de partícula numérico medio d_{50} inferior a 100 μm , más preferiblemente inferior a 50 μm , más preferiblemente inferior a 20 μm , más preferiblemente inferior a 10 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 10 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 8 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 5 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 3 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 2 μm , más preferiblemente de 0,05 μm a 1,5 μm , más preferiblemente de 0,1 μm a 1,0 μm , determinado por el método de dispersión de luz estática después de 120 s de tratamiento ultrasónico a 25 °C de una dispersión del 5 % en peso de la sílice en metanol.
- 55
- 60 La sílice inventiva tiene preferiblemente un tamaño de partícula d_{90} no superior a 200 μm , preferiblemente no superior a 150 μm , más preferiblemente no superior a 120 μm , más preferiblemente no superior a 100 μm , preferiblemente no superior a 80 μm , preferiblemente no superior a 50 μm , preferiblemente no superior a 30 μm , preferiblemente no superior a 20 μm , preferiblemente no superior a 10 μm , preferiblemente no superior a 5 μm , determinado por dispersión de luz estática (SLS) después de 120 s de tratamiento ultrasónico a 25 °C de una dispersión del 5 % en peso de la sílice en metanol.
- 65 La sílice de la invención tiene preferiblemente una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha, que se puede caracterizar por un valor de alcance $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ de distribución de tamaño de partícula inferior a 3,0, preferiblemente 0,4 - 3,0, más preferiblemente 0,5-2,0, más preferiblemente 0,6-1,8, más preferiblemente 0,7-1,7, más preferiblemente 0,8-1,6.

Los tamaños de partícula mencionados d_{10} , d_{50} y d_{90} hacen referencia al tamaño de partícula de las partículas de sílice pirógena agregadas y aglomeradas. Estos valores se determinan por el método de dispersión de luz estática después de 120 s de tratamiento ultrasónico a 25 °C de una dispersión del 5 % en peso de la sílice en metanol. Los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} reflejan el tamaño de partícula no superado por el 10 %, 50 % o 95 % de todas las partículas, respectivamente.

Las densidades de apisonado (también denominadas "densidad compactada") de diversos materiales granulares pulverulentos o de grano grueso se pueden determinar de acuerdo con la norma DIN ISO 787-11:1995 "General methods of test for pigments and extenders -- Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping". Se trata de medir la densidad aparente de un lecho después de agitarlo y apisonarlo. La sílice de la invención tiene preferiblemente una densidad compactada no superior a 600 g/l, más preferiblemente no superior a 500 g/l, más preferiblemente no superior a 400 g/l, más preferiblemente no superior a 300 g/l, más preferiblemente no superior a 250 g/l, más preferiblemente de 20 g/l a 200 g/l, más preferiblemente de 30 g/l a 180 g/l, más preferiblemente de 40 g/l a 150 g/l, más preferiblemente de 50 g/l a 120 g/l.

La pérdida por desecación (LOD) de la sílice es preferiblemente inferior a 2,0 % en peso, más preferiblemente inferior a 1,5 % en peso, más preferiblemente inferior a 1,0 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,5 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,4 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,35 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,3 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,25 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,2 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,15 % en peso, más preferiblemente inferior a 0,1 % en peso. La pérdida por desecación se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D280-01 (método A). Por lo tanto, la sílice pirógena inventiva contiene normalmente una cantidad relativamente baja de agua, lo que la hace particularmente útil en aplicaciones que requieren bajos contenidos de humedad.

La sílice de la invención es una sílice pirógena (también conocida como "pirogénica"). Las sílices pirógenas (pirogénicas) se preparan mediante hidrólisis de llama u oxidación de llama. Esto implica la oxidación o hidrólisis de materiales de partida hidrolizables u oxidables, generalmente en una llama de hidrógeno/oxígeno. Los materiales de partida utilizados para los métodos pirogénicos incluyen sustancias orgánicas e inorgánicas. El tetracloruro de silicio es especialmente adecuado. La sílice hidrófila obtenida de este modo es amorfa. Las sílices pirógenas se presentan generalmente en forma agregada. Por "agregada" se entiende que lo que se denominan partículas primarias, que se forman al principio en la génesis, se unen firmemente entre sí más tarde en la reacción para formar una red tridimensional. Las partículas primarias están, en esencia, libres de poros y tienen grupos hidroxilo libres en su superficie. Dichas sílices hidrófilas pueden, según se requiera, ser hidrofobizadas, por ejemplo, mediante tratamiento con silanos reactivos.

Las sílices de la invención pueden tener un tamaño medio de partícula primaria d_{50} de 5 nm a 50 nm, preferiblemente de 5 nm a 40 nm. El tamaño medio de las partículas primarias d_{50} se puede determinar mediante análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET). Se deben analizar al menos 100 partículas para calcular un valor medio representativo de d_{50} .

La sílice de la invención puede comprender un compuesto individual (dióxido de silicio), un óxido mixto a base de sílice, un óxido dopado a base de sílice o una mezcla de los mismos.

Un ejemplo de sílices pirógenas son los óxidos mixtos a base de sílice. Se sabe que estos óxidos mixtos se producen haciendo reaccionar simultáneamente al menos dos fuentes metálicas diferentes en forma de compuestos metálicos volátiles, por ejemplo cloruros, en una llama de H_2/O_2 . Un ejemplo de un óxido de este tipo es el óxido mixto SiO_2/Al_2O_3 , producido por Evonik bajo el nombre de Aerosil® MOX 170. Al producir Aerosil® MOX 170, se hidroliza directamente en una llama una mezcla de $SiCl_4$ y $AlCl_3$. Los silanos correspondientes, como, por ejemplo, metiltriclorosilano, triclorosilanos, etc., también se pueden utilizar como materia prima en lugar o además de los cloruros, tal como se describe en los documentos DE-A 952 891, DE-A 25 33 925 y DE-A 27 02 896.

Todos los componentes de los óxidos mixtos preparados de este modo, por ejemplo, la sílice y la alúmina en el caso antes mencionado, se distribuyen generalmente de forma homogénea en todo el material de óxido mixto, a diferencia de otros tipos de materiales como las mezclas mecánicas de varios óxidos metálicos, los óxidos metálicos dopados y similares. En este último caso, por ejemplo, en el de las mezclas de varios óxidos metálicos, puede haber dominios separados de los óxidos puros correspondientes, lo que determina las propiedades de dichas mezclas.

La sílice de la invención comprende dióxido de silicio como componente principal. Preferiblemente, la sílice comprende al menos el 50 %, más preferiblemente al menos el 60 %, más preferiblemente al menos el 70 %, más preferiblemente el 70 % - 99,9 %, más preferiblemente el 80 % - 99,5 %, más preferiblemente el 90 % - 99,0 %, más preferiblemente el 92 % - 98,5 %, más preferiblemente el 95 % - 98,0 % en peso de dióxido de silicio. Más preferiblemente, la sílice de la invención no contiene, en esencia, ningún óxido distinto del dióxido de silicio.

Agente de tratamiento superficial

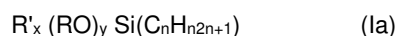
En la presente invención, el término "tratado superficialmente" hace referencia a una reacción química de la sílice con el correspondiente agente de tratamiento superficial, que mediante la modificación total o parcial de los grupos silanol libres de la sílice, modifica las propiedades superficiales de la sílice.

Dicho tratamiento superficial puede conferir propiedades hidrófilas o hidrófobas a la superficie de la sílice inventiva. Los términos "hidrofobizado" o "hidrofóbico" en el contexto de la presente invención hacen referencia a que las partículas tratadas superficialmente tienen una baja afinidad por medios polares como por ejemplo el agua. Las partículas hidrofílicas, por el contrario, tienen una alta afinidad por medios polares como por ejemplo el agua. La hidrofobicidad de los materiales hidrófobos se puede conseguir normalmente mediante la aplicación de grupos no polares adecuados a la superficie de sílice. El grado de hidrofobicidad de la sílice se puede determinar mediante parámetros que incluyen su humectabilidad en metanol, según se describe detalladamente, por ejemplo, en el documento WO2011/076518 A1, páginas 5-6. En agua pura, una sílice hidrófoba se separa completamente del agua y flota en su superficie sin mojarse con el disolvente. En metanol puro, por el contrario, una sílice hidrófoba se distribuye por todo el volumen del disolvente; se produce una humectación completa. Para determinar la humectabilidad en metanol, se pesan en cada caso 0,2 g ($\pm 0,005$ g) de partículas hidrófobas o hidrofobizadas en tubos de centrifuga transparentes. Se añaden a cada muestra porciones de 8,0 ml de una mezcla de metanol/agua con 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 u 80 % en volumen de metanol. Los tubos se agitan durante 30 segundos y luego se centrifugan a 2500 min^{-1} durante 5 minutos. Se define el volumen de sedimento. La humectabilidad del metanol se define como el volumen por ciento de metanol para el que el volumen de sedimento es del 100 % (máximo posible para la muestra de sílice analizada). Cuanto mayor sea el número, mayor será la hidrofobicidad.

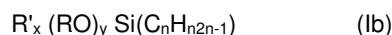
La sílice de la presente invención tiene una humectabilidad en metanol de al menos 20 % en volumen, más preferiblemente del 20 % al 80 % en volumen, más preferiblemente del 25 % al 75 % en volumen, más preferiblemente del 30 % al 70 % en volumen, más preferiblemente del 35 % al 65 % en volumen, más preferiblemente del 40 % al 60 % en volumen de metanol en una mezcla metanol/agua.

La sílice inventiva se obtiene preferiblemente utilizando un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo formado por organosilanos, silazanos, polisiloxanos acíclicos, polisiloxanos cíclicos y mezclas de los mismos.

Un tipo de organosilanos preferido es un alquil organosilano de fórmula general



y



en donde

R = alquilo, como, por ejemplo, metil-, etil-, n-propil-, i-propil-, butil-

R' = alquilo o cicloalquilo, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, ciclohexilo, octilo, hexadecilo.

n = 1-20

x+y = 3

x = 0-2,

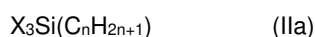
y

y = 1-3.

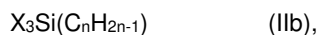
Entre los alquil organosilanos de fórmula (Ia) y (Ib), son particularmente preferidos el octiltrimetoxisilano, el octiltriethoxisilano, el hexadeciltrimetoxisilano y el hexadeciltriethoxisilano.

Los organosilanos utilizados para el tratamiento superficial pueden contener halógenos como por ejemplo Cl o Br. Se prefieren especialmente los organosilanos halogenados de los siguientes tipos:

— organosilanos de fórmula general

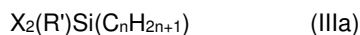


y

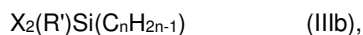


en donde X = Cl, Br, n = 1 - 20;

– organosilanos de fórmula general



y

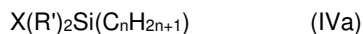


en donde X = Cl, Br

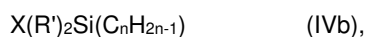
R' = alquilo, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo, como por ejemplo ciclohexilo

n = 1 – 20;

– organosilanos de fórmula general



y



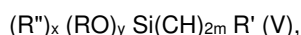
en donde X = Cl, Br

R' = alquilo, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo, como por ejemplo ciclohexilo

n = 1 – 20

Se Entre los organosilanos halogenados de fórmula (II)-(IV), se prefieren especialmente el dimetildiclorosilano y el cloro trimetilsilano.

Los organosilanos utilizados también pueden contener sustituyentes distintos del alquilo o el halógeno, por ejemplo, sustituyentes de flúor o algunos grupos funcionales. Se utilizan preferiblemente organosilanos funcionalizados de la fórmula general



en donde

R'' = alquilo, como por ejemplo metilo, etilo, propilo, o halógeno como Cl o Br,

R = alquilo, como por ejemplo metilo, etilo, propilo,

x+y = 3

x = 0-2,

y = 1-3,

m = 1-20,

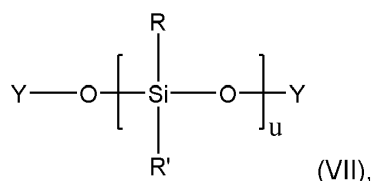
R' = metilo-, arilo (por ejemplo, residuos de fenilo o fenilo sustituido), heteroarilo -C₄F₉, OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂, -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂, -OOC(CH₃)C=CH₂, -OCH₂-CH(O)CH₂, -NH-CON-CO-(CH₂)₅, -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃, -S_x-(CH₂)₃Si(OR)₃, -SH, -NR¹R²R³ (R¹ = alquilo, arilo; R² = H, alquilo, arilo; R³ = H, alquilo, arilo, bencilo, C₂H₄NR⁴R⁵ con R⁴ = H, alquilo y R⁵ = H, alquilo).

Entre los organosilanos funcionalizados de fórmula (V), son particularmente preferidos el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, el 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, el glicidioxipropiltrimetoxisilano, el glicidioxipropiltriethoxisilano y el aminopropiltriethoxisilano.

- 5 Los silazanos de fórmula general $R'R_2Si-NH-SiR_2R'$ (VI), en donde R = alquilo, como por ejemplo metilo, etilo, propilo; R' = alquilo, vinilo, también son adecuados como agentes de tratamiento superficiales. El silazano de fórmula (VI) más preferido es el hexametildisilazano (HMDS).

- 10 También son adecuados como agentes de tratamiento superficial los polisiloxanos cíclicos, como por ejemplo el octametildiclotetrasiloxano (D4), el decametildiclopentasiloxano (D5), el dodecametildiclohexasiloxano (D6), el hexametildiclotrisiloxano (D6). Entre los polisiloxanos cíclicos se utiliza preferiblemente el D4.

Otro tipo útil de agentes de tratamiento superficial son los polisiloxanos o aceites de silicona de fórmula general (VII):



en donde

Y = H, CH₃, C_nH_{2n+1}, en donde n=1-20, Si(CH₃)_aX_b,

en donde a = 2-3, b = 0 o 1, a + b = 3,

X = H, OH, OCH₃, C_mH_{2m+1}, en donde m=1-20.

R, R' = alquilo, como por ejemplo C_oH_{2o+1}, en donde o = 1 a 20, arilo, como por ejemplo fenilo y residuos de fenilo sustituido, heteroarilo, (CH₂)_k-NH₂, en donde k = 1-10, H,

u = 2-1000, preferiblemente u = 3-100.

Entre los polisiloxanos y aceites de silicona de fórmula (VII), se utilizan más preferiblemente polidimetilsiloxanos como agentes de tratamiento superficial. Dichos polidimetilsiloxanos suelen tener una masa molar de 162 g/mol a 7500 g/mol, una densidad de 0,76 g/ml a 1,07 g/ml y viscosidades de 0,6 mPa*s a 1 000 000 mPa*s.

Proceso de producción de la sílice

La presente invención proporciona además un proceso para producir la sílice pirógena tratada superficialmente inventiva, que comprende las siguientes etapas:

a) someter la sílice pirógena hidrófila no tratada superficialmente con un área superficial BET s¹ y una densidad de silanol d¹_{SiOH} a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 300 °C y 1400 °C hasta que la densidad de grupos de silanol d²_{SiOH} de la sílice tratada térmicamente obtenida, se reduzca como mínimo en un 5 % del valor d¹_{SiOH} y el área superficial BET s² de la sílice tratada térmicamente obtenida se reduzca como máximo en un 30 % del valor s¹;

b) tratamiento superficial de la sílice tratada térmicamente obtenida en la etapa a) con al menos un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo formado por organosilanos, silazanos, polisiloxanos acíclicos, polisiloxanos cíclicos y mezclas de los mismos;

c) opcionalmente, trituración de la sílice obtenida en la etapa a) y/o en la etapa b).

La sílice pirógena hidrófila no tratada superficialmente mencionada anteriormente empleada en la etapa a) del proceso inventivo no está tratada superficialmente, es decir, no está modificada con ningún agente de tratamiento superficial y, por consiguiente, es hidrófila por naturaleza.

Los términos "sílice hidrófila no tratada superficialmente" y "sílice tratada térmicamente" a los que se hace referencia en las etapas a) y b) del proceso inventivo no se limitan a los polvos de sílice, sino que abarcan los polvos de sílice, así como otras partículas granuladas o cuerpos con forma esférica o cualquier otra forma, como gránulos, anillos, etc., o fragmentos de forma irregular de un material granular triturado, por ejemplo, con una distribución estadística del tamaño de las partículas.

Por lo tanto, antes de llevar a cabo la etapa a) del proceso inventivo, la sílice hidrófila no tratada superficialmente se puede densificar para obtener una sílice hidrófila, por ejemplo, en forma de gránulos. Dicha densificación se puede realizar, por ejemplo, por desaireación o compactación, para obtener una sílice con una densidad compactada de al menos 80 g/l, preferiblemente 80 g/l-2000 g/l, más preferiblemente 90 g/l-1500 g/l, más preferiblemente 90 g/l-800 g/l, más preferiblemente 100 g/l-700 g/l, más preferiblemente 110 g/l-600 g/l, más preferiblemente 120 g/l-500 g/l.

La sílice hidrófila no tratada superficialmente empleada en la etapa a) del proceso inventivo puede ser también un polvo que no ha sido sometido a densificación.

En la etapa a) del proceso de acuerdo con la invención, el tratamiento térmico de la sílice hidrófila se lleva a cabo a una temperatura de 300 °C a 1400 °C, preferiblemente de 350 °C a 1300 °C, más preferiblemente de 400 °C a 1200 °C, más preferiblemente de 400 °C a 1100 °C, más preferiblemente de 400 °C a 1050 °C, más preferiblemente de 400 °C a 1000 °C. La duración de la etapa a) depende de la temperatura aplicada y puede ser generalmente de 1 segundo a 20 horas, preferiblemente de 1 minuto a 10 horas, más preferiblemente de 2 minutos a 8 horas, más preferiblemente de 5 minutos a 5 horas, más preferiblemente de 10 minutos a 3 horas, más preferiblemente de 15 minutos a 2 horas.

El tratamiento térmico en la etapa a) del proceso inventivo conduce aparentemente a la reducción del número de grupos silanol libres mediante la condensación de dichos grupos y la formación de puentes O-Si-O. Este proceso también puede conducir a la reducción del área superficial BET. El grado de reducción del contenido inicial de grupos silanol de la sílice hidrófila y de su área superficial BET se puede ajustar en función de la temperatura aplicada y de la duración de este tratamiento térmico.

La etapa a) del proceso inventivo se lleva a cabo hasta que la densidad de silanol d^2_{SiOH} de la sílice tratada térmicamente obtenida se reduce en al menos un 5 %, preferiblemente en al menos un 7 %, más preferiblemente en al menos un 10 %, más preferiblemente en un 10 %- a 50 %, más preferiblemente en un 10 % a 45 % de la densidad de silanol d^1_{SiOH} de la sílice empleada en la etapa a) del proceso; y el área superficial BET s^2 de la sílice tratada térmicamente obtenida se reduce como máximo en un 30 %, preferiblemente como máximo en un 25 %, más preferiblemente como máximo en un 20 %, más preferiblemente como máximo en un 15 %, más preferiblemente en un 1 % a 10 % del área superficial BET s^1 de la sílice empleada en la etapa a) del proceso.

La densidad de silanol d_{SiOH} es el número de grupos de silanol en relación con el área superficial BET, expresado en grupos de SiOH/nm². Este parámetro se puede determinar por el método que incluye la reacción de la sílice con hidruro de litio y aluminio, por ejemplo, según se describe detalladamente en la página 8, línea 17 a la página 9, línea 12 del documento EP 0725037 A1. Este método también se describe detalladamente en Journal of Colloid and Interface Science, vol. 125, n.º 1, (1988), pp. 61-68.

Los grupos silanol (SiOH) de la muestra de sílice seca se hacen reaccionar con hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), se determina la cantidad de hidrógeno gaseoso formado durante esta reacción y, por tanto, la cantidad de grupos silanol de la muestra n_{OH} (en mmol SiOH/g). Utilizando la correspondiente área superficial BET (en m²/g) del material ensayado, el contenido de grupos silanol en mmol OH/g se puede convertir fácilmente en número d_{SiOH} de grupos silanol en relación con el área superficial BET:

$$d_{\text{OH}} [\text{SiOH}/\text{nm}^2] = (n_{\text{OH}} [\text{mmol SiOH}/\text{g}] \times N_A) / (\text{BET} [\text{m}^2/\text{g}] \times 10^{21}),$$

en donde N_A es el número de Avogadro ($\sim 6,022 \times 10^{23}$)

La sílice pirógena no tratada superficialmente empleada en el proceso inventivo suele tener un número de grupos silanol en relación con el área superficial BET d^1_{SiOH} de al menos 1,40 SiOH/nm², preferiblemente 1,40 SiOH/nm² - 3,00 SiOH/nm², más preferiblemente 1,50 SiOH/nm² - 2,80 SiOH/nm².

La sílice de la invención puede tener un área superficial BET superior a 20 m²/g, preferiblemente de 30 m²/g a 500 m²/g, más preferiblemente de 50 m²/g a 400 m²/g, más preferiblemente de 70 m²/g a 350 m²/g, más preferiblemente de 80 m²/g a 300 m²/g. El área superficial específica, también denominada simplemente área superficial BET, se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 9277:2014 mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método Brunauer-Emmett-Teller.

Durante el tratamiento térmico en la etapa a) del proceso inventivo, la sílice empleada se suele densificar. La densidad compactada de la sílice tratada térmicamente en la etapa a) del proceso inventivo es preferiblemente superior en al menos un 5%, más preferiblemente en al menos un 10%, más preferiblemente en al menos un 20%, a la densidad de la sílice empleada en esta etapa.

La etapa a) del proceso inventivo se lleva a cabo preferiblemente mientras la sílice está en movimiento, preferiblemente en movimiento constante durante el proceso, es decir, la sílice se está moviendo durante el tratamiento térmico. Un proceso "dinámico" de este tipo es lo contrario de un proceso de tratamiento térmico "estático", en donde las partículas de sílice no se mueven, por ejemplo, están presentes en capas durante un tratamiento térmico, por ejemplo, en un horno mufla.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un proceso de tratamiento térmico dinámico de este tipo utilizando polvo de sílice hidrófila no tratada superficialmente en la etapa a), en combinación con una temperatura y una duración del tratamiento térmico adecuadas, permite producir partículas pequeñas con una distribución granulométrica estrecha, especialmente adecuadas para su uso en composiciones de tóner. Por el contrario, un tratamiento térmico "estático" sin ningún movimiento durante la etapa de tratamiento térmico da lugar a agregados sinterizados con un tamaño de partícula mucho mayor y una distribución granulométrica más amplia.

La etapa a) del proceso inventivo se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, que permita mantener el polvo de sílice a la temperatura especificada anteriormente durante un período de tiempo determinado, preferiblemente mientras se mueve la sílice. Algunos aparatos adecuados son los reactores de lecho fluidizado y los hornos rotatorios. Los hornos rotatorios, en particular los que tienen un diámetro de 1 cm a 2 m, preferiblemente de 5 cm a 1 m, más preferiblemente de 10 cm a 50 cm, se utilizan preferiblemente en la etapa a) del proceso inventivo.

La sílice se desplaza preferiblemente a una velocidad de desplazamiento de al menos 1 cm/min, más preferiblemente de al menos 10 cm/min, más preferiblemente de al menos 25 cm/min, más preferiblemente de al menos 50 cm/min. Preferiblemente, la sílice se desplaza a esta velocidad de desplazamiento durante todo el tiempo de duración de la etapa a) de tratamiento térmico. La velocidad de desplazamiento en un horno rotatorio corresponde a la velocidad circunferencial de este tipo de reactor. La velocidad de desplazamiento en un reactor de lecho fluidizado corresponde al caudal del gas portador (velocidad de fluidización).

Es preferible, además, que esencialmente no se añada agua antes, durante o después de llevar a cabo la etapa a) del proceso inventivo. De este modo, se evita la evaporación adicional del agua absorbida y se puede obtener sílice tratada térmicamente con un menor contenido de agua.

La etapa de tratamiento térmico a) se puede realizar bajo el flujo de un gas, como, por ejemplo, aire o nitrógeno, siendo preferible que el gas esté esencialmente exento de agua o presecado.

"Esencialmente exento de agua" significa con respecto al gas que la humedad del gas no supera su humedad en las condiciones empleadas, como por ejemplo la temperatura y la presión, es decir, que no se añade vapor o vapor de agua al gas antes de su utilización. El contenido de agua del gas utilizado en la etapa a) del proceso inventivo es preferiblemente inferior al 5% en volumen,

más preferiblemente menos del 3% en volumen, más preferiblemente menos del 1% en volumen, más preferiblemente menos del 0,5% en volumen.

La etapa b) del proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de 10 °C a 250 °C durante 1 minuto a 24 horas. El tiempo y la duración de la etapa b) se pueden seleccionar de acuerdo con los requisitos específicos del proceso y/o de las propiedades de la sílice objetivo. Por lo tanto, la temperatura de tratamiento más baja suele requerir tiempos de hidrofobización más largos. En una forma de realización preferida de la invención, la hidrofobización de la sílice hidrófila no tratada superficialmente se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 80 °C durante 3 a 24 horas, preferiblemente durante 5 a 24 horas. En otra forma de realización preferida de la invención, la etapa b) del proceso se lleva a cabo de 90 a 200 °C, preferiblemente de 100 a 180 °C, más preferiblemente de 120 a 160 °C durante 0,5 a 10 horas, preferiblemente de 1 a 8 horas. La etapa b) del proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo bajo una presión de 0,1 a 10 bares, preferiblemente de 0,5 a 8 bares, más preferiblemente de 1 a 7 bares, más preferiblemente de 1,1 a 5 bares. Más preferiblemente, la etapa b) se lleva a cabo en un sistema cerrado bajo presión de vapor natural del agente de tratamiento superficial utilizado a la temperatura de reacción.

La etapa b) del proceso inventivo se puede realizar en presencia de agua.

La relación molar entre el agua y el agente de tratamiento superficial en la etapa b) del proceso inventivo es preferiblemente de 0,1 a 100, más preferiblemente de 0,5 a 50, más preferiblemente de 1,0 a 10, más preferiblemente de 1,2 a 9, más preferiblemente de 1,5 a 8, más preferiblemente de 2 a 7.

Sin embargo, si se desea obtener una sílice tratada superficialmente con un contenido de agua particularmente bajo, esencialmente es preferible no añadir agua antes, durante o después de realizar la etapa b) del proceso inventivo.

El agente de tratamiento superficial y/o el agua se utilizan preferiblemente en forma líquida en el proceso inventivo.

En la etapa b) del proceso inventivo, la sílice sometida a tratamiento térmico en la etapa a) se rocía preferiblemente con un agente de tratamiento superficial líquido y opcionalmente con agua, en cualquier secuencia, a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y la mezcla se trata térmicamente posteriormente a una temperatura de 50 °C a 400 °C durante un período de 1 a 6 horas.

Un método alternativo para el tratamiento superficial en la etapa b) se puede llevar a cabo tratando la sílice sometida a tratamiento térmico en la etapa a) primero con agua y, a continuación, con un agente de tratamiento superficial, o

primero con un agente de tratamiento superficial y, a continuación, con agua, o con una mezcla de agua y con un agente de tratamiento superficial, estando el agua y/o un agente de tratamiento superficial en forma de vapor y tratando posteriormente la mezcla térmicamente a una temperatura de 50 °C a 800 °C durante un período de 0,5 a 6 horas.

- 5 Otro posible método de tratamiento superficial consiste en añadir un agente de tratamiento superficial adecuado a la dispersión, por ejemplo, una dispersión que contenga agua, que contiene la sílice tratada térmicamente. La mezcla se puede calentar mientras se agita, y el producto tratado superficialmente se puede separar por filtración.

10 El tratamiento térmico posterior al tratamiento superficial de la etapa b) se puede realizar bajo gas protector, como, por ejemplo, nitrógeno. El tratamiento superficial se puede llevar a cabo en mezcladores y secadores calentables con dispositivos de pulverización, ya sea de forma continua o por lotes. Los dispositivos adecuados pueden ser, por ejemplo, mezcladores de reja de arado o secadores de placas, ciclónicos o de lecho fluidizado.

15 La cantidad de agente de tratamiento superficial utilizado depende del tipo de partículas y del agente de tratamiento superficial aplicado. Sin embargo, normalmente se emplea del 1% al 25%, preferiblemente del 2% al 20%, más preferiblemente del 5% al 18%, en peso del agente de tratamiento superficial en relación con la cantidad de sílice sometida a tratamiento térmico en la etapa a).

20 La cantidad de agua utilizada opcionalmente depende también del tipo de partículas y del agente de tratamiento superficial aplicado. Sin embargo, normalmente se emplea del 0,5% al 15%, preferiblemente del 1% al 12%, más preferiblemente del 2% al 10%, en peso de agua en relación con la cantidad de sílice sometida a tratamiento térmico en la etapa a).

25 La cantidad necesaria del agente de tratamiento superficial y, opcionalmente, del agua puede depender del área superficial BET de la sílice hidrófila no tratada superficialmente empleada. Por lo tanto, preferiblemente, se emplean 0,1 μmol -100 μmol , más preferiblemente 1 μmol -50 μmol , más preferiblemente 3,0 μmol -20 μmol de átomos de silicio en el agente de tratamiento superficial y 0,1 μmol -500 μmol , más preferiblemente 1 μmol -100 μmol , más preferiblemente 10 μmol -50 μmol de agua por m^2 del área superficial BET específica de la sílice hidrófila no tratada superficialmente sometida a tratamiento térmico en la etapa a).

30 En la etapa c) opcional del proceso inventivo, se tritura la sílice sometida a tratamiento térmico en la etapa a) y/o la sílice tratada superficialmente obtenida en la etapa b). Por lo tanto, especialmente si se utilizan o se obtienen cuerpos densificados o partículas gruesas en las etapas a) y/o b), estos se pueden triturar en una o dos etapas posteriores c) para obtener polvo de sílice.

35 La trituración en la etapa opcional c) del proceso inventivo se puede realizar mediante cualquier máquina adecuada para este fin, por ejemplo, mediante un molino.

40 Si se utilizan y obtienen sílices en polvo en las etapas a) y b), no es necesario triturarlas. Aun así, las sílices obtenidas en este caso se pueden triturar más, por ejemplo, se pueden moler para obtener partículas de sílice aún más pequeñas.

Composición que comprende la sílice

45 Otro objetivo de la presente invención es la composición, especialmente la composición de tóner, que comprende la sílice de la invención.

50 La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos un aglutinante, que une las partes individuales de la composición entre sí y opcionalmente a una o más cargas y/u otros aditivos y por lo tanto puede mejorar las propiedades mecánicas de la composición. Un aglutinante de este tipo puede contener sustancias orgánicas o inorgánicas. El aglutinante contiene opcionalmente sustancias orgánicas reactivas. Los aglutinantes orgánicos pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo formado por (met)acrilatos, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, goma arábica, caseína, aceites vegetales, poliuretanos, resinas de silicona, cera, cola de celulosa y mezclas de los mismos. Tales sustancias orgánicas pueden provocar el curado de la composición utilizada, por ejemplo, por evaporación de los disolventes, polimerización, reacción de reticulación u otro tipo de transformación física o química. Dicho curado puede tener lugar, por ejemplo, térmicamente o bajo la acción de radiaciones UV u otras radiaciones. Se pueden aplicar como aglutinantes tanto sistemas monocomponentes (1-C) como multicomponentes, en particular sistemas bicomponentes (2-C). Para la presente invención son especialmente preferibles los aglutinantes a base de agua o miscibles con agua a base de (me)acrilato y resinas epoxi (preferiblemente como sistemas de dos componentes).

60 Además del aglutinante orgánico o como alternativa al mismo, la composición de la invención puede contener sustancias curables inorgánicas. Dichos aglutinantes inorgánicos, también denominados aglutinantes minerales, tienen esencialmente la misma tarea que los aglutinantes orgánicos, la de unir sustancias aditivas entre sí. Además, los aglutinantes inorgánicos se dividen en aglutinantes no hidráulicos y aglutinantes hidráulicos. Los aglutinantes no hidráulicos son aglutinantes solubles en agua, como por ejemplo la cal cálcica, la cal dolomítica, el yeso y la anhidrita, que sólo curan al aire. Los aglutinantes hidráulicos son aglutinantes que curan en el aire y en presencia de agua y son

insolubles en agua después del curado. Incluyen las cales hidráulicas, los cementos y los cementos de albañilería. Las mezclas de diferentes aglutinantes inorgánicos también se pueden utilizar en la composición de la presente invención.

- 5 Además de la sílice y el aglutinante, la composición de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente al menos un disolvente y/o carga y/u otros aditivos.

10 El disolvente utilizado en la composición de la invención se puede seleccionar del grupo formado por agua, alcoholes, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éteres, ésteres, aldehídos, cetonas y sus mezclas. Por ejemplo, el disolvente utilizado puede ser agua, metanol, etanol, propanol, butanol, pentano, hexano, benceno, tolueno, xileno, éter dietílico, metil ter-butil éter, acetato de etilo y acetona. De manera particularmente preferente, los disolventes tienen un punto de ebullición inferior a 300 °C, particularmente preferente inferior a 200 °C.

15 Dichos disolventes relativamente volátiles se pueden evaporar o vaporizar fácilmente durante el curado de la composición de acuerdo con la invención.

Utilización de la sílice

20 La sílice inventiva se puede utilizar como constituyente de pinturas o revestimientos, siliconas, preparados farmacéuticos o cosméticos, adhesivos o sellantes, composiciones de tóner, así como para modificar las propiedades reológicas de sistemas líquidos, como agente antisedimentación, para mejorar la fluidez de polvos y para mejorar las propiedades mecánicas u ópticas de composiciones de silicona.

25 La sílice de la invención es particularmente adecuada para su uso en composiciones de tóner.

La invención proporciona además una composición de tóner que comprende la sílice inventiva.

30 Dichas composiciones de tóner suelen contener partículas de tóner con un tamaño medio comprendido entre 1 µm y 25 µm. La sílice pirógena inventiva puede estar presente en un intervalo del 0,01 % en peso al 2,0 % en peso de la composición de tóner.

Ejemplos

Métodos analíticos

35

Carga triboeléctrica [en µC/g].

40 Se introdujeron 50 g de un soporte de ferrita no recubierto y 0,1 g de la sílice pirógena en un recipiente de vidrio de 75 ml, se cubrieron con un tapón y se agitaron durante cinco minutos utilizando un mezclador TURBULA®. Posteriormente, se sacaron 0,1 g de la mezcla preparada de este modo y se sometieron a soplado de nitrógeno durante 1 minuto y a medición de la carga triboeléctrica mediante el uso de un electrómetro estático de soplado (Modelo TB-200 de Toshiba Chemical). La medición se realizó a una temperatura de 25 °C y una humedad relativa del 55 %.

45 **La humectabilidad del metanol** [en % en volumen de metanol en la mezcla metanol/agua] se determinó de acuerdo con el método descrito en detalle, en el documento WO2011/076518 A1, páginas 5-6.

50 **El contenido de carbono** [en % en peso] se determinó mediante análisis elemental de acuerdo con la norma EN ISO3262-20:2000 (capítulo 8). La muestra analizada se pesó en un crisol cerámico, provisto de aditivos de combustión y calentado en un horno de inducción bajo un flujo de oxígeno. El carbono presente se oxida a CO₂. La cantidad de gas CO₂ se cuantifica mediante detectores de infrarrojos.

55 **El número de grupos de silanol en relación con el área superficial BET** d_{SiOH} [densidad de silanol, en SiOH/nm²] se determinó por reacción de las muestras presecadas de sílices con solución de hidruro de litio y aluminio, tal como se describe detalladamente en la página 8, línea 17 a la página 9, línea 12 del documento EP 0725037 A1.

La pérdida por desecación (LOD, en % en peso) se determinó de acuerdo con la norma ASTM D280-01 (método A).

60 **El área superficial BET** específica [m²/g] se determinó de acuerdo con la norma DIN 9277:2014 mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el método Brunauer-Emmett-Teller.

Preparación de sílices

Ejemplos 1-3

65

Tratamiento térmico

El polvo de sílice pirógena AEROSIL® 90 (BET = 90 m²/g, fabricante: Evonik Resource Efficiency GmbH) se comprimió en un compactador de rodillos con una fuerza de prensado de 2 kN/cm. Las barras comprimidas obtenidas de este modo se trituraron en un granulador de criba, y los fragmentos triturados resultantes con una densidad compactada de unos 320 g/l se sometieron a tratamiento térmico en un horno rotatorio a 400 °C (ejemplo 1), 700 °C (ejemplo 2), o 1000 °C (ejemplo 3). El tiempo medio de permanencia de la sílice en el horno rotatorio osciló entre 30 y 60 minutos.

Las partículas gruesas obtenidas se molieron para obtener polvos, que se utilizaron para la posterior hidrofobización.

Tratamiento superficial

Se introdujo en un reactor polvo de sílice hidrófila (100 g) después de la fase de tratamiento térmico. Se añadió agua (1,0 g) en agitación continua a 25 °C y, a continuación, se pulverizó hexametildisilazano (HMDS) (10 g) sobre la sílice. La agitación continuó durante 120 minutos a 200 °C bajo atmósfera de gas nitrógeno. Transcurrido este tiempo, el polvo de sílice se colocó en una bandeja de secado y se secó en una capa fina de hasta 1 cm de espesor en atmósfera de nitrógeno a 120 °C en estufa durante 3 h para evaporar todos los volátiles.

Las propiedades fisicoquímicas de la sílice hidrófila después del tratamiento térmico se muestran en la Tabla 1. Las propiedades fisicoquímicas de los correspondientes polvos de sílice tratados en superficie se resumen en la Tabla 2 y se comparan con los productos disponibles comercialmente Aerosil® NX 90 G y Aerosil® NX 90 S, ambos preparados utilizando el hidrófilo Aerosil® 90 como precursor y tratados superficialmente con HMDS (datos basados en el folleto del producto "AEROSIL® Fumed Silica and AEROXIDE® Oxides for Toner Technical Information TI 1222" disponible en línea en www.aerosil.com).

De la Tabla 1 se desprende que el tratamiento térmico de la sílice con un área superficial BET de 90 m²/g a 400-1000 °C durante 30-60 minutos condujo a una reducción del contenido de grupo silanol d_{SiOH} de hasta un 11-42 %, mientras que el área superficial BET se redujo sólo en un 4-6% en comparación con el material de partida no tratado térmicamente (Aerosil® 90).

En la Tabla 2 se puede observar que las muestras tratadas térmicamente e hidrofobizadas con HMDS (ejemplos 1-3) proporcionaron materiales con cargas triboeléctricas en el intervalo -20...-70 uC/g en comparación con una carga triboeléctrica de aproximadamente -300 uC/g para las muestras correspondientes no tratadas térmicamente e hidrofobizadas (Aerosil® NX 90 G y Aerosil® NX 90 S). Por consiguiente, la relación entre la carga triboeléctrica y el área superficial BET de los materiales de sílice obtenidos fue de 0,25-0,96, muy inferior a la registrada para materiales similares conocidos de la técnica anterior, como Aerosil® NX 90 G y Aerosil® NX 90 S (véase la Tabla 2).

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas de la sílice hidrófila después del tratamiento térmico.

Ejemplo	Tratamiento térmico, [°C]	d _{SiOH} [SiOH/nm ²]	reducción de d _{SiOH} en comparación con AE 90, [%]	BET, [m ² /g]	reducción de BET en comparación con AE 90, [%].
AEROSIL® 90 (AE 90)	-	2,18	0	90	0
Ejemplo 1	400	1,95	10,6	86	4,4
Ejemplo 2	700	1,53	29,8	87	3,3
Ejemplo 3	1000	1,27	41,7	85	5,6

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas de los polvos de sílice tratados superficialmente.

Ejemplo	LOD, [% en peso]	BET, m/g ²	humectabilidad del metanol, [% en volumen].	Contenido en C, [% en peso].	Carga triboeléctrica, [uC/g].	Contenido en C/ BET, [% en peso × g/m ²]	Carga triboeléctrica, BET, [uC/m ²]
Aerosil® 90G	< 0,5	50-80	> 40	0,7-1,5	-310		-3,9...-6,2
Aerosil® 90S	< 0,5	50-80	> 40	0,5-1,5	-300		-3,8...-6,0
Ejemplo 1	0,29	73	58	0,88	-70	0,012	-0,96
Ejemplo 2	0,09	77	51	0,78	-30	0,010	-0,39
Ejemplo 3	0,05	80	44	0,61	-20	0,008	-0,25

REIVINDICACIONES

1. Sílice pirógena tratada superficialmente en donde la sílice es un óxido mixto a base de sílice, un óxido dopado a base de sílice, o una mezcla de los mismos que comprende al menos el 50 % en peso de dióxido de silicio, **caracterizada por:**
 - una carga triboelectrostática de $-500 \mu\text{C/g}$ a $+500 \mu\text{C/g}$, medida de acuerdo con un método de medición definido en la descripción;
 - una relación entre la carga triboelectrostática y el área superficial BET de $-3,5 \mu\text{C/m}^2$ a $+3,5 \mu\text{C/m}^2$;
 - una humectabilidad en metanol de al menos un 20 % en volumen de metanol en la mezcla metanol/agua, medida de acuerdo con un método de medición definido en la descripción;
 - una relación entre el contenido de carbono y el área superficial BET de como máximo 0,020 % en peso $\times \text{g/m}^2$.
2. Sílice de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el área superficial BET de la sílice es de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ a $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la sílice se obtiene utilizando un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo formado por organosilanos, silazanos, polisiloxanos acíclicos, polisiloxanos cíclicos y mezclas de los mismos.
4. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el tamaño medio numérico de las partículas d_{50} de la sílice es inferior a $10 \mu\text{m}$, determinado por dispersión estática de la luz después de 120 s de tratamiento ultrasónico a 25°C de una dispersión del 5 % en peso de la sílice en metanol.
5. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el contenido de carbono de la sílice es del 0,1 % al 5 % en peso.
6. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la sílice tiene una pérdida por desecación inferior al 0,4 % en peso, determinada de acuerdo con el método A de la norma ASTM D280-01.
7. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la densidad compactada del polvo de sílice no es superior a 250 g/l .
8. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el intervalo $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ de distribución del tamaño de las partículas de la sílice es inferior a 3,0.
9. Sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la humectabilidad en metanol de la sílice es del 30 % - 70 % en volumen de metanol en la mezcla metanol/agua.
10. Proceso para producir sílice pirógena tratada superficialmente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende las siguientes etapas:
 - a) someter la sílice pirógena hidrófila no tratada superficialmente con un área superficial BET s^1 y una densidad de silanol d^1_{SiOH} a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 300°C y 1400°C hasta que la densidad de grupos de silanol d^2_{SiOH} de la sílice tratada térmicamente obtenida, se reduzca como mínimo en un 5 % del valor d^1_{SiOH} y el área superficial BET s^2 de la sílice tratada térmicamente obtenida se reduzca como máximo en un 30 % del valor s^1 ;
 - b) tratamiento superficial de la sílice tratada térmicamente obtenida en la etapa a) con al menos un agente de tratamiento superficial seleccionado del grupo formado por organosilanos, silazanos, polisiloxanos acíclicos, polisiloxanos cíclicos y mezclas de los mismos;
 - c) opcionalmente, trituración de la sílice obtenida en la etapa a) y/o en la etapa b).
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la duración de la etapa a) es de 2 minutos a 8 horas.
12. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en donde la etapa a) del proceso se lleva a cabo en un horno rotatorio.
13. Composición, especialmente composición de tóner, que comprende la sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
14. Uso de la sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como constituyente de pinturas o revestimientos, siliconas, preparados farmacéuticos o cosméticos, adhesivos o sellantes, composiciones de tóner, así como para modificar las propiedades reológicas de sistemas líquidos, como agente antisedimentación, para mejorar la fluidez de polvos y para mejorar las propiedades mecánicas u ópticas de composiciones de silicona.