



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 757**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01) **C01B 33/148** (2006.01)

C01B 33/157 (2006.01) **C01B 33/159** (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01) **C08K 9/06** (2006.01)

C04B 14/06 (2006.01) **C04B 20/10** (2006.01)

C04B 41/68 (2006.01) **C09D 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03808927 .2**

96 Fecha de presentación : **29.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1554220**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54

Título: **Dispersión de sílice coloidal.**

30

Prioridad: **14.10.2002 EP 02445132**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.05.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.05.2009

73

Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72

Inventor/es: **Greenwood, Peter**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 320 757 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).

ES 2 320 757 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersión de sílice coloidal.

5 La presente invención se refiere a una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable, a un método de producción de tal dispersión, y al uso de la misma.

Antecedentes de la invención

10 Las dispersiones de sílice coloidal se han usado durante mucho tiempo, p.ej. como material de revestimiento para mejorar las propiedades adhesivas, así como incrementar la resistencia al desgaste y al agua de diversos materiales. Sin embargo, estas dispersiones, especialmente las dispersiones de sílice coloidal altamente concentradas, son susceptibles de gelificación o precipitación de la sílice, lo que hace imposible un almacenamiento largo.

15 El resumen en idioma inglés del documento JP 3258878 describe una composición de revestimiento preparada mezclando un alcoxisilano con un sol de sílice preparado haciendo reaccionar un ácido hidrosilicofluórico o una sal de amonio del mismo con amoniaco en un medio acuoso, separando del medio acuoso la sílice precipitada formada y moliendo la sílice precipitada en estado húmedo.

20 Sería deseable proporcionar una dispersión de sílice coloidal estable y altamente concentrada que se pueda almacenar y transportar fácilmente sin precipitación sustancial, incluso por debajo del punto de congelación, y que se pueda usar en aplicaciones que requieran propiedades adhesivas mejoradas, resistencia al desgaste, y/o resistencia al agua. También sería deseable proporcionar un método conveniente y barato de producción de tal dispersión. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tal dispersión estable que minimice el impacto medioambiental de la misma.

La invención

30 La invención se refiere a un método de producción de una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable que tiene un contenido en sílice de al menos 20% en peso, que comprende mezclar al menos un compuesto de silano y partículas de sílice coloidal, en donde la relación de pesos de silano a sílice es de 0,003 a 0,2, preferiblemente de 0,006 a 0,15, y lo más preferiblemente de 0,015 a 0,1.

35 La mezcla se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura por debajo de 50°C, más preferiblemente por debajo de 35°C. Las temperaturas por encima de 50°C pueden dar como resultado una autocondensación al menos parcial del silano, lo que reduce la estabilidad de la dispersión, las propiedades adhesivas, así como las propiedades de resistencia al desgaste y al agua que comunica la dispersión. El tiempo de mezcla no es crítico, pero es adecuadamente de hasta 3 horas, preferiblemente hasta 2 horas. Sin embargo, una dispersión puede necesitar sólo hasta 10 minutos, o preferiblemente sólo hasta 5 minutos, o lo más preferiblemente sólo hasta 1 minuto de mezcla, dependiendo de 40 los tipos de silano y partículas de sílice coloidal mezclados. Preferiblemente, se añade el silano a las partículas de sílice coloidal. Preferiblemente, el silano se diluye antes de mezclarlo con las partículas de sílice coloidal, que están dispersadas preferiblemente en un sol de sílice acuoso. Preferiblemente, el silano se diluye con agua para formar una premezcla de silano y agua, adecuadamente en una relación de pesos de 1:8 a 8:1, preferiblemente de 3:1 a 1:3, y lo más preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5. La disolución resultante es sustancialmente transparente y estable, y fácil de 45 añadir a las partículas de sílice coloidal. El tiempo de mezcla de las partículas de sílice coloidal y el silano acuoso premezclado es adecuadamente de hasta 5 minutos, preferiblemente hasta 1 minuto.

La mezcla acorde con la invención se puede llevar a cabo a un pH de 1 a 13, preferiblemente de 6 a 12, y lo más preferiblemente de 7,5 a 11.

50 Por el término “estable”, particularmente en el contexto “dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable” se quiere decir que la dispersión o las partículas de sílice coloidal silanizada dispersadas en la misma no se gelifican o precipitan sustancialmente en un periodo de preferiblemente al menos 2 meses, más preferiblemente al menos 4 meses, y lo más preferiblemente al menos 5 meses en un almacenamiento normal a temperatura ambiente (20°C).

Preferiblemente, el incremento relativo en viscosidad de la dispersión dos meses después de la preparación de la misma es menor que 100%, más preferiblemente menor que 50%, y lo más preferiblemente menor que 20%.

60 Preferiblemente, el incremento relativo en viscosidad de la dispersión cuatro meses después de la preparación de la misma es menor que 200%, más preferiblemente menor que 100%, y lo más preferiblemente menor que 40%.

Las partículas de sílice coloidal, que se denominan también aquí soles de sílice, pueden proceder de, p.ej., sílice precipitada, microsílice (humo de sílice), sílice pirogénica (sílice ahumada) o geles de sílice con suficiente pureza, y 65 mezclas de las mismas.

Las partículas de sílice coloidal y soles de sílice acordes con la invención pueden estar modificados y pueden contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en

ES 2 320 757 T3

la fase continua. Se describen soles de sílice modificados con boro en, p.ej., la patente de EE.UU. 2.630.410. Las partículas de sílice modificadas con aluminio tienen adecuadamente un contenido de Al_2O_3 de 0,05 a 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificado se describe con más detalle en, p.ej., "The Chemistry of Silica", de Iler, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en la patente de EE.UU. 5.368.833.

Las partículas de sílice coloidal tienen adecuadamente un diámetro medio de partícula que oscila de 2 a 150 nm, preferiblemente de 3 a 50 nm, y lo más preferiblemente de 5 a 40 nm. Adecuadamente, las partículas de sílice coloidal tienen un área superficial específica de 20 a 1500, preferiblemente de 50 a 900, y lo más preferiblemente de 70 a 600 m^2/g .

Las partículas de sílice coloidal tienen preferiblemente una distribución de tamaños de partícula estrecha, es decir, una baja desviación estándar relativa del tamaño de partícula. La desviación estándar relativa de la distribución de tamaños de partícula es la relación de la desviación estándar de la distribución de tamaños de partícula al tamaño medio de partícula en números. La desviación estándar relativa de la distribución de tamaños de partícula es preferiblemente menor que 60% en números, más preferiblemente menor que 30% en números, y lo más preferiblemente menor que 15% en números.

Las partículas de sílice coloidal están dispersadas en un disolvente sustancialmente acuoso, adecuadamente en presencia de cationes estabilizantes tales como K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, y mezclas de los mismos, para formar un sol de sílice acuoso. Sin embargo, también se pueden usar dispersiones que comprenden disolventes orgánicos miscibles con el agua, p.ej. alcoholes inferiores, acetona o mezclas de los mismos, preferiblemente en una cantidad de 1 a 20, más preferiblemente de 1 a 10, y lo más preferiblemente de 1 a 5 por ciento en volumen del volumen total. Sin embargo, se usan preferiblemente soles de sílice sin ningún disolvente adicional. Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal están cargadas negativamente. Adecuadamente, el contenido de sílice en el sol es de 20 a 80, preferiblemente de 25 a 70, y lo más preferiblemente de 30 a 60% en peso. Cuanto más alto es el contenido en sílice, más concentrada es la dispersión de sílice coloidal silanizada resultante. El pH del sol de sílice es adecuadamente de 1 a 13, preferiblemente de 6 a 12, y lo más preferiblemente de 7,5 a 11. Sin embargo, para soles de sílice modificados con aluminio, el pH es adecuadamente de 1 a 12, preferiblemente de 3,5 a 11.

El sol de sílice tiene preferiblemente un valor S de 20 a 100, más preferiblemente de 30 a 90, y lo más preferiblemente de 60 a 90.

Se ha encontrado que las dispersiones con un valor S dentro de estos intervalos pueden mejorar la estabilidad de la dispersión resultante. El valor S caracteriza el grado de agregación de las partículas de sílice coloidal, es decir, el grado de formación de agregados o microgeles. El valor S se ha medido y calculado de acuerdo con las formulas dadas en J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957, de Iler, R.K. & Dalton, R.L.

El valor S depende del contenido en sílice, la viscosidad y la densidad del sol de sílice. Un valor S alto indica un bajo contenido en microgel. El valor S representa la cantidad de SiO_2 en tanto por ciento en peso presente en la fase dispersa del sol de sílice. El grado de microgel puede ser controlado durante el procedimiento de producción, como se describe con más detalle en, p.ej., la patente de EE.UU. 5.368.833.

Los compuestos de silano pueden formar enlaces covalentes estables de siloxano (Si-O-Si) con los grupos silanol, o unirse a los grupos silanol, p.ej., mediante enlaces de hidrógeno, sobre la superficie de las partículas de sílice coloidal.

Los compuestos de silano adecuados incluyen tris-(trimetoxi)silano, octiltrióxidosilano, metiltrióxidosilano, metiltrimetoxisilano; isocianato silano, tal como tris-[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato; gamma-mercaptopropil-trimetoxisilano, bis-(3-[trióxidosilil]propil)polisulfuro, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano; silanos que contienen un grupo epoxi (epoxisilano), glicidoxi y/o un grupo glicidoxipropilo, tal como gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)hexiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxi-ciclohexil)-etiltrióxidosilano; silanos que contienen un grupo vinilo, tales como viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano, vinil-tris-(2-metoxietoxi)silano, vinilmetildimetoxi-silano, viniltriisopropoxisilano; gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano, gamma-metacriloxipropil-triisopropoxisilano, gamma-metacriloxipropil-trióxidosilano, octiltrimetil-oxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrióxidosilano, feniltrimetoxisilano, 3-mercapto-propiltrióxidosilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltrióxidosilano, dimetildimetoxi-silano, 3-cloropropiltrióxidosilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, i-butiltrióxidosilano, trimetiletóxidosilano, fenildimetiletóxidosilano, hexametildisiloxano, cloruro de trimetilsililo, viniltrióxidosilano, hexametildisilanzado, y mezclas de los mismos. La patente de EE.UU. 4.927.749 describe silanos adicionales que se pueden usar en la presente invención. Los silanos más preferidos, no obstante, son los epoxisilanos y silanos que contienen un grupo glicidoxi o glicidoxipropilo, particularmente gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano y/o gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano.

Según una realización preferida, se mezcla posteriormente un ligante orgánico con la dispersión de partículas de sílice coloidal silanizada. El término "ligante orgánico" incluye látex, resinas solubles en agua, polímeros y mezclas de los mismos. Las resinas solubles en agua y los polímeros pueden ser de diversos tipos, tales como, p.ej., poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, policarboxilatos, poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles), polivinilpirrolidonas, polialilaminas, poli(ácidos acrílicos), poliamidaminas, poli(acrilamidas), polipirroles, proteínas

ES 2 320 757 T3

tales como caseína, proteínas de soja, proteínas sintéticas, polisacáridos tales como derivados de celulosa tales como metilcelulosas, etilcelulosas, hidroxietilcelulosas, metilhidroxietilcelulosas, etilhidroxietilcelulosas o carboximetil-celulosas, almidones o almidones modificados; chitosán, gomas de polisacáridos, tales como p.ej. gomas de guar, gomas arábicas, gomas de xantano y gomas almácigas y mezclas o híbridos de los mismos. El término "látex" incluye látex sintéticos y/o naturales basados en emulsiones de resinas y/o polímeros de diversos tipos, p.ej. polímeros de estireno-butadieno, polímeros de butadieno, polímeros de poliisopreno, polímeros de butilo, polímeros de nitrilo, homopolímeros de acetato de vinilo, polímeros acrílicos tales como copolímeros vinilacrílicos o polímeros de estireno-acrílico, polímeros de poliuretano, polímeros de epoxi, polímeros celulósicos tales como microcelulosa, resinas de melamina, polímeros de neopreno, polímeros basados en fenol, polímeros de poliamida, polímeros de poliéster, polímeros de poliéter, polímeros de poliolefina, polímeros de poli(vinilbutiral), siliconas; p.ej. cauchos de silicona y polímeros de silicona (p.ej. aceites de silicona), polímeros de urea-formaldehído, polímeros de vinilo o mezclas o híbridos de los mismos.

Preferiblemente, el ligante orgánico se mezcla con las partículas de sílice silanizada en una relación de pesos de sílice a ligante orgánico de 0,01 a 4, más preferiblemente de 0,1 a 2, y lo más preferiblemente de 0,2 a 1.

La invención también se refiere a una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable obtenible por este método.

La invención se ocupa además de una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable que tiene un contenido en sílice de al menos 20% en peso, en la que la relación de pesos de silano a sílice en la dispersión es de 0,003 a 0,2, preferiblemente de 0,006 a 0,15, y lo más preferiblemente de 0,015 a 0,1.

El peso de silano en la dispersión se calcula como la cantidad total de posibles compuestos de silano libre y derivados de silano o grupos unidos o enlazados a las partículas de sílice.

Las dispersiones de sílice coloidal silanizada altamente concentradas, además de ser más eficaces, también reducen el tiempo de secado después de la aplicación, p.ej., sobre un material a ser revestido. La energía usada para el secado puede así ser reducida de manera considerable. Se prefiere un alto contenido de sílice en la dispersión, siempre y cuando las partículas de sílice coloidal silanizada permanezcan dispersadas de manera estable, sin ninguna agregación, precipitación y/o gelificación sustancial. Preferiblemente, el contenido en sílice en la dispersión es de 20 a 80, más preferiblemente de 25 a 70 y lo más preferiblemente de 30 a 60% en peso. Esto es beneficioso también a la vista del reducido coste de transporte de la misma.

La estabilidad de la dispersión facilita el manejo de la misma, dado que permite el almacenamiento y no necesita ser preparada *in situ* inmediatamente antes del uso, y no contiene ninguna cantidad peligrosa de disolventes dañinos.

La dispersión sustancialmente acuosa preferiblemente no contiene ningún disolvente orgánico. Sin embargo, según una realización, puede estar comprendido un disolvente orgánico en la dispersión acuosa, en una cantidad de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, y lo más preferiblemente de 1 a 5 por ciento en volumen del volumen total. Esto es debido al hecho de que, para algunas aplicaciones, puede estar presente una cierta cantidad de disolventes orgánicos sin ningún efecto perjudicial sustancial.

La dispersión puede contener también, además de partículas de sílice coloidal silanizada, al menos hasta cierto punto, partículas de sílice coloidal no silanizada, dependiendo del tamaño de las partículas de sílice; la relación de pesos de silano a sílice, el tipo de compuestos de silano, las condiciones de reacción etc. Adecuadamente, al menos 40% en peso de las partículas de sílice coloidal están modificadas con silano, preferiblemente al menos 65% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, y lo más preferiblemente al menos 99% en peso. La dispersión de sílice coloidal silanizada puede comprender también, además de silano en la forma de grupos silano o derivados de silano unidos o enlazados a la superficie de las partículas de sílice, al menos hasta cierto punto, compuestos de silano no unidos dispersados libremente. Adecuadamente, al menos 40, preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 75, incluso más preferiblemente al menos 90, y lo más preferiblemente al menos 95% en peso de los compuestos de silano están unidos o enlazados a la superficie de las partículas de sílice. Por tanto, por este método, las partículas de sílice son modificadas superficialmente.

Preferiblemente, de 1 a 90%, más preferiblemente de 5 a 80%, y lo más preferiblemente de 10 a 50% en número de los grupos silanol en las partículas de sílice coloidal que son capaces de unirse o enlazarse a los grupos silano se unen a un grupo silano. Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal se unen o enlazan de 0,1 a 5,5, más preferiblemente de 0,25 a 4, y lo más preferiblemente de 0,5 a 2,5 grupos silano o derivados/nm² en el área superficial de las mismas.

Según una realización preferida, la dispersión de sílice coloidal silanizada comprende un ligante orgánico, preferiblemente un látex, como se describe adicionalmente en la presente memoria. El contenido en sólidos total de la dispersión que comprende ligante orgánico y partículas de sílice coloidal silanizada es adecuadamente de 20 a 80, preferiblemente de 25 a 65, y lo más preferiblemente de 30% a 50% en peso. La relación de pesos de sílice a ligante orgánico en base seca está adecuadamente en el intervalo de 0,05 a 4, preferiblemente de 0,1 a 2, y lo más preferiblemente de 0,2 a 1.

La dispersión que comprende ligantes orgánicos es capaz de formar una película de revestimiento sobre diversas clases de sustratos.

ES 2 320 757 T3

Según una realización preferida, las partículas de sílice coloidal silanizada y el ligante orgánico están presentes como partículas discretas en la dispersión.

La invención también se refiere al uso de la dispersión de sílice coloidal silanizada en aplicaciones de revestimiento, pero también como aditivo para comunicar una adhesividad incrementada, resistencia al desgaste mejorada, y/o resistencia al agua a, p.ej., promotores de la adhesión, agentes de laminación, sellantes, agentes de hidrofobicidad, materiales cementosos, en aplicaciones de fundición tales como colado de precisión por inversión y unión de fibras refractarias, suspensiones/dispersiones de recubrimiento para, p.ej., hornos; catalizadores, detergentes y suspensiones para el pulido de obleas. Los materiales adecuados para ser revestidos incluyen materiales de construcción tales como ladrillos, materiales cerámicos, cemento y hormigón; papel de foto, madera, superficies metálicas tales como acero o aluminio, películas plásticas tales como, p.ej., poliéster, PET, poliolefinas, poliamida, policarbonatos o poliestirenos; y tejidos. La dispersión de sílice coloidal silanizada también se puede usar para controlar la hidrofiliidad de capas de revestimiento para chorro de tinta, para mejorar tanto la adhesión de la tinta como la resistencia al agua en aplicaciones de chorro de tinta, incluyendo revestimientos para chorro de tinta sobre, p.ej., papel, plásticos, tejidos, vidrio, cerámicas, materiales cementosos, metal y madera. La dispersión de sílice coloidal silanizada también se puede usar en emulsiones estabilizantes para controlar el equilibrio hidrofílico. La dispersión de sílice coloidal silanizada también se puede usar como dispersante de pigmentos, p.ej. combinando buenas propiedades de humidificación y dispersión.

Habiendo así descrito la invención, será obvio que la misma se puede variar de muchas formas. Tales variaciones no se deben considerar como una desviación del alcance de la presente invención, y todas las tales modificaciones, como será obvio para un experto en la técnica, se pretende que estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones. Aunque los siguientes ejemplos proporcionan detalles más específicos de las reacciones, los principios generales siguientes se han descrito aquí. Los siguientes ejemplos ilustrarán con más detalle cómo puede llevarse a cabo la invención descrita, sin limitar su alcance.

Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso, si no se dice lo contrario.

Ejemplos

Los silanos A y B usados a continuación están disponibles en Crompton S.A., en Suiza.

A: Silquest Wetlink 78 (epoxi-silano que contiene glicidoxi),

B: Silquest A-187 (epoxi-silano que contiene glicidoxi)

Los soles de sílice usados en los ejemplos siguientes, disponibles en Eka Chemicals AB, Suecia, se muestran en la tabla 1 a continuación:

TABLA 1

40

Sol N°	Sol de sílice	Contenido en sílice (% en peso)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Modificación superficial	pH
A1	Bindzil® 30/220	30	12	220	Ninguna	9-10
A2	Nyacol® 1430 LS	30	11	240	Ninguna	8-9
A3	Bindzil® 3051220	30	12	220	Aluminio	9-10
A4	Nyacol® DP 5110	30	11	250	Aluminio	6-7
A5	Bindzil® 30/360	30	7	360	Ninguna	9-10

65

ES 2 320 757 T3

Sol N°	Sol de sílice	Contenido en sílice (% en peso)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Modificación superficial	pH
A6	Bindzil® 40/130	40	22	130	Ninguna	9-10

Preparación de dispersiones de sílice coloidal silanizada

Las muestras de silano A y B se añadieron gota a gota a los soles de sílice en agitación moderada durante 5 minutos de acuerdo con la tabla 2. La agitación se continuó durante 2 horas. Se prepararon muestras premezcladas de silano diluido en agua mezclando agua y silanos en cantidades iguales (véase la tabla 4). Las mezclas se agitaron lentamente hasta que se obtuvieron disoluciones transparentes. Después, el silano acuoso se mezcló con un sol de sílice bajo agitación moderada. Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente, a menos que se indique lo contrario.

TABLA 2

Sol de sílice silanizado N°	Sol de sílice	Peso de sílice coloidal (g)	Silano	Peso de silano (g)	Sol de sílice silanizado estable
1	A1	30	A	1	Sí
2	A2	30	A	1	Sí
3	A3	30	A	1	Sí
4	A4	30	A	1	Sí
5	A1	30	B	1	Sí
6	A3	30	B	1	Sí
7	A5	30	B	3	Sí
8	A6	40	B	2	Sí

La tabla 2 muestra que todos los soles de sílice silanizada obtenidos fueron estables en las relaciones de pesos anteriores. El término "estable", como se usa en la tabla 2, significa que las dispersiones no se vuelven blancas, no se gelifican y no precipitan en 5 meses de almacenamiento normal a temperatura ambiente. La tabla 3 presenta muestras adicionales de soles de sílice silanizada preparados.

TABLA 3

Sol de sílice silanizada N°	Sol de sílice	Peso de sílice coloidal (g)	Silano	Peso de silano (g)	Producto estable
9	A3	30	B	10	NO
10	A1	30	B	10	NO
11	A3	30	B	1	Sí

ES 2 320 757 T3

La Tabla 3 muestra la influencia de la relación de pesos de silano a sílice. Una relación de pesos demasiado alta hace al sol de sílice silanizado inestable, como puede verse en los productos nos. 9 y 10, que están fuera del alcance de la invención reivindicada, mientras que el producto 11, acorde con la invención, es estable.

5

TABLA 4

10

Sílice coloidal silanizada Nº	Sol de sílice	Peso de sílice coloidal (g)	Silano diluido en agua (1:1)	Peso (g) (disolución silano-agua; 1:1)	Producto estable
13	A1	30	B	20	NO
14	A1	30	B	5	SÍ
15	A5	30	A	6	SÍ
16	A5	450	A	75	SÍ
17	A5	450	B	75	SÍ
18	A3	600	A	60	SÍ

15

20

25

30

La tabla 4 muestra también que los soles de sílice silanizada (productos 14-18 acordes con la invención) son estables, en contraste con el producto 13 (producto de referencia) en el que la relación de pesos de silano a sílice es demasiado alta.

35

Resistencia al agua

40

La resistencia al agua de las dispersiones acordes con la invención fue evaluada mezclando 10 g de los soles de sílice silanizada con 20 g de "látex blando", Mowilith LDM 7602S, disponible en Celanese (compárense las películas 7-11, 13). Las películas 1-4 no contenían partículas de sílice silanizada y las películas 5 y 6 se prepararon mezclando primero 0,5 g de disoluciones silano:agua (1:1) con 20 g del mismo "látex blando" y mezclando después la mezcla silano-látex con 9,5 g de sol de sílice A5. Las películas fueron coladas usando 2 g de las mezclas de látex preparadas anteriormente. Las películas fueron envejecidas durante 16 horas a temperatura ambiente. Después, la resistencia al agua fue evaluada añadiendo 2 gotas de agua a la parte superior de las películas envejecidas. 10 minutos después de la adición de agua, se analizó el impacto del agua, se clasificó y se enumeró en la tabla 4 de acuerdo con la siguiente escala;

45

0: película "disuelta",

50

1: impacto grave en la película

2: algo de impacto en la película

55

3: sin impacto.

60

65

ES 2 320 757 T3

TABLA 5

Muestra/Película Nº	Soles de sílice (silanizada)	Premezcla de silano y sílice	Resistencia al agua
1	A1	NO	1
2	A3	NO	0
3	A5	NO	1
4	A6	NO	1
5	A5	NO, A*	1
6	A5	NO, B**	1
7	1	SÍ	2
8	3	SÍ	2
9	14	SÍ	2
10	15	SÍ	(2)-3
11	16	SÍ	2-(3)
13	8	SÍ	2
15	13	SÍ	Película blanca

*: se añadieron primero 0,5 g de silano A, es decir, Silquest A-187:H₂O (1:1), a 20 g del látex blando (resina acrílica) y después 9,5 g de A5 (30/360). La película fue colada directamente después de mezclar los tres componentes.

** : se añadieron primero 0,5 g de silano B, es decir, Wetlink 78:H₂O (1:1), a 20 g del látex blando (resina acrílica) y después 9,5 g de A5 (30/360). La película fue colada directamente después de mezclar los tres componentes.

La tabla 5 muestras películas de referencia de mezclas de soles de sílice no silanizada y látex blando (películas 1-4) que tienen una resistencia al agua muy pobre. Las películas 5-6, que se prepararon añadiendo el sol de sílice a la mezcla de látex-silano ya preparada, también mostraron una resistencia al agua muy pobre. Las películas 7-11 y 13, particularmente 10-11, sin embargo, muestran una buena o excelente resistencia al agua. Estas películas se prepararon mezclando látex y premezclas de sol de sílice y silano. La película 15 se volvió blanca (inestable) debido a una relación de pesos de silano a sílice demasiado alta.

Evaluación de revestimientos sobre bloques de hormigón

Dos bloques de hormigón (nº 1 y 2) con las dimensiones 13 cm x 19 cm fueron revestidos con 10 g de soles de sílice silanizada (confróntese la tabla 6). El bloque nº 3 fue tratado sólo con sol de sílice y el bloque 4 no fue tratado. La resistencia al agua fue evaluada 5 minutos después de la adición de 3 gotas de agua a la parte superior de la película envejecida durante 16 horas. La extensión del agua (valor medio del diámetro de la gota sobre la superficie del hormigón tratada en las direcciones de longitud y anchura) y la absorción de agua desde la superficie fueron evaluados.

ES 2 320 757 T3

TABLA 6

Bloque N°	Sol de sílice	extensión (mm)	Agua que permanece sobre la superficie del bloque	Nota
1	15	30	SÍ	
2	16	30	SÍ	
3	A5	45	NO	
4	Sin sol	35	NO	El agua se absorbe en 10-20 segundos

A partir de la tabla 6 se puede advertir que tanto la extensión como la absorción del agua disminuyen debido al tratamiento superficial con sol de sílice silanizada comparado con los bloques 3 y 4 (referencias). Esto indica que el sol silanizado hace a la superficie del bloque más hidrófoba y resistente al agua.

Estabilidad de congelación

Se pusieron muestras de 100 ml de sol en el congelador durante 24 h a -20°C. Las muestras reposaron 16 h a temperatura ambiente antes de la evaluación (confróntese el ciclo de observación 1). El proceso se repitió una vez (confróntese el ciclo de observación 2). Las muestras fueron evaluadas ópticamente. Como resultado, se advirtió que para el sol silanizado N° 16 se vio una dispersión acuosa transparente de baja viscosidad, con sólo trazas de precipitados del sol de sílice silanizada, mientras que el N° A5 precipitó totalmente y se volvió no fluido.

TABLA 7

N°	Muestras de sol	Ciclo de observación 1	Ciclo de observación 2
1	16	Muy pocos copos pequeños/precip.	Muy pocos copos pequeños/precip.
2	A5	Precipitados blancos - no hay sol	Precipitados blancos - no hay sol

Viscosidad a concentración alta de sílice coloidal

Los soles de sílice fueron concentrados por evaporación a vacío a 60°C en un evaporador rotatorio de 20 l. El tiempo para la concentración fue de 2 horas: Después los soles de sílice fueron diluidos al contenido en sílice deseado con agua desionizada (confróntese la tabla 8 a continuación). La viscosidad se midió a 20°C mediante un viscosímetro Brookfield, tanto inicialmente como después de 4 meses de almacenamiento a temperatura ambiente. Como se puede ver a partir de la tabla 8 a continuación, el sol silanizado ofrece mejor estabilidad contra la gelificación y el aumento de viscosidad. Para el sol silanizado la viscosidad disminuye a lo largo del tiempo, incluso a concentraciones de sílice muy altas. Esto indica una estabilidad incrementada contra la gelificación y el aumento de viscosidad. Los productos de sílice coloidal silanizada, por tanto, se pueden producir y almacenar a concentraciones de sílice más altas que la sílice coloidal no silanizada, y no obstante tienen una baja viscosidad que hace su manejo más fácil.

ES 2 320 757 T3

TABLA 8

Sol N°	Sílice coloidal (%)	Viscosidad (cP), inicial	Viscosidad (cP), 4 meses
A3	46,0	50,1	gelificada después de 61 días
A3	44,0	30,1	626
A3	42,0	19,9	31,5
18	47,3	91,5	65,0
18	46,0	64,1	38,5
18	44,0	36,6	20,8
18	42,0	23,0	13,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de producción de una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa y estable, comprendiendo opcionalmente dicha dispersión acuosa un disolvente orgánico en una cantidad de 1 a 20 por ciento en volumen basado en el volumen total de la dispersión, y teniendo un contenido en sílice de al menos 20% en peso, que comprende mezclar en un medio acuoso al menos un compuesto de silano y partículas de sílice coloidal en una relación de pesos de silano a sílice de 0,003 a 0,2, en el que las partículas de sílice se añaden en una cantidad para obtener un contenido de sílice en la dispersión que se forma de al menos 20% en peso.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que la mezcla se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 50°C.
- 15 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla se lleva a cabo a un pH de 6 a 12.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de silano es un epoxisilano.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de silano es un epoxisilano con un grupo glicidoxi.
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende añadir un ligante orgánico a la dispersión.
- 35 7. Método según la reivindicación 6, en el que el ligante orgánico es un látex.
- 40 8. Dispersión de sílice coloidal silanizada acuosa y estable, que tiene un contenido en sílice de al menos 20% en peso, que tiene una relación de pesos de silano a sílice de 0,003 a 0,2.
- 45 9. Dispersión según la reivindicación 8, que comprende un ligante orgánico.
- 50 10. Dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, que comprende un látex.
- 55 11. Uso de una dispersión de sílice coloidal silanizada según cualquiera de las reivindicaciones 8-10 para aplicaciones de revestimiento.
- 60 12. Uso de una dispersión de sílice coloidal silanizada según cualquiera de las reivindicaciones 8-10 como aditivo para materiales cementosos.
- 65