

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 082**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2006 E 06830358 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1969069**

54 Título: **Sílice de combustión silanizada.**

30 Prioridad:

23.12.2005 EP 05112922

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

18.12.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER, JÜRGEN y
SCHOLZ, MARIO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 435 082 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 de combustión silanizada.

La invención se refiere a sílice de combustión silanizada, a un proceso para preparación de la misma y a su utilización.

5 La sílice de combustión (dióxido de silicio preparado pirogénicamente) es conocida por la Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 21, página 464 (1982).

La misma se prepara por combustión de un compuesto de silicio vaporizable, tal como tetracloruro de silicio, por ejemplo, en una mixtura con hidrógeno y oxígeno.

10 La trituración de materiales para formar polvos de grano grueso (50-500 µm), polvos finos (5-50 µm) y de finura mayor aún (inferiores a 5 µm) es una práctica común y generalizada. Para cualesquiera tareas de trituración existe una multiplicidad de equipo técnico e industrial ofrecido y operado, todos ellos adaptados a las circunstancias particulares de las tareas específicas. Una revisión satisfactoria de los problemas de trituración y de las diversas máquinas se da en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición volumen 1, páginas 616 a 638.

15 Para la sílice de combustión, los diámetros medios de partícula primaria son notablemente inferiores (5-50 nm), que los que pueden obtenerse por trituración mecánica.

Las partículas primarias y agregados de la sílice de combustión con una superficie específica de 200 m²/g pueden visualizarse en el microscopio electrónico.

20 Las partículas primarias y agregados de una sílice de combustión se aglomeran para formar ensamblajes mayores cuyo tamaño está generalmente en proporción inversa al tamaño de la partícula primaria o en proporción a la superficie específica. El tamaño de los aglomerados aumenta también en línea con la extensión en la que se compacta la sílice de combustión.

25 Las fuerzas de enlace que mantienen unidos estos aglomerados son relativamente débiles. Sin embargo, cuando estos aglomerados se incorporan en y se desintegran en un sistema líquido para el propósito de distribución homogénea de las partículas primarias y aglomerados, o partículas con un grado de aglomeración bajo, se requiere cierta energía de cizallamiento. Dependiendo del campo de aplicación particular, la dispersión se realiza utilizando cualquiera de una diversidad muy grande de dispositivos de mezcladura, siendo los factores determinantes de la selección no sólo la viscosidad y polaridad del sistema, sino también la resistencia de los aglomerados y la homogeneidad deseada.

30 Con mecanismos agitadores sencillos, tales como agitadores de paletas, usualmente no es posible llevar a cabo a satisfactoriamente la incorporación directa de pequeñas cantidades de sílices, especialmente no cuando los sistemas en cuestión son de viscosidad baja. Sin embargo, los fabricantes de pinturas y barnices, y también aquéllos que pueden realizar procesamiento, tienen interés en la obtención de una distribución de eficiencia óptima de las sílices, que se utilizan predominantemente como espesantes y agentes tixotrópicos, por medio de dispositivos muy sencillos, con un aporte de energía muy bajo y en tiempo muy breve.

35 En el caso de la dispersión con agitadores de paletas, los aglomerados de sílice de grano grueso no se trituran suficientemente y por tanto son susceptibles de aportar únicamente una pequeña contribución al aumento de viscosidades y la tixotropía. Los datos se refieren a una resina UP (resina poliéster insaturada) como medio de dispersión.

40 La reducción del tamaño de los aglomerados por dispersión fuera de un sistema líquido, dicho de otro modo, en la práctica, al aire, o por trituración en el sentido convencional, es posible únicamente en un grado limitado, dado que en el caso de material con una propensión dada a aglomerarse, la trituración va seguida inmediatamente por el restablecimiento del estado de aglomeración anterior. Este efecto se produce no más tarde que la recompactación del material que, como resultado de la intervención mecánica, ha sufrido un alto grado de relajamiento y que en esta forma no es susceptible de expedir y almacenar. El tipo de almacenamiento tendría también el efecto de un engrosamiento renovado de los aglomerados.

45 Un valor tomado como un número dimensional y variable de evaluación para la etapa de distribución de una sílice dispersable y tamaño máximo de aglomerados de la dispersión (granularidad) es el denominado valor grindométrico determinado según DIN 53203.

50 Un procedimiento conocido consiste en hacer hidrófoba la sílice de combustión, triturarla en un molino de disco con púas y clasificarla finalmente (US 2004/0110077 A1).

Esta sílice conocida se utiliza como aditivo externo en mixturas de tóner.

La sílice de combustión hidrófila con una superficie específica BET posee un valor grindométrico como se determina en la resina UP (resina poliéster insaturada Ludopal P6 de BASF, dispersión al 2%) de acuerdo con la especificación DIN, de 50 a 60.

- 5 Si esta sílice de combustión se compacta también en un grado relativamente alto (100 a 120 g/l), el valor grindométrico es también significativamente mayor, específicamente mayor que 100, con lo cual necesita una energía adicional, no despreciable, como espesante y agente tixotrópico.

Un procedimiento conocido consiste en triturar una sílice altamente dispersada que tiene una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g en un molino de disco con púas.

El valor grindométrico alcanzado es inicialmente, para la sílice sin compactar, 25.

- 10 Si esta sílice se compacta hasta 50 g/l, el valor grindométrico aumenta a 30, y en el caso de una mayor compactación, hasta 75 g/l, aquél aumenta hasta tanto como aproximadamente 40.

En el caso de almacenamiento a lo largo de un periodo de 3 meses, la sílice triturada, sin modificar pero compactada hasta 50 g/l, tiene un valor grindométrico de 50 a 60.

- 15 La reaglomeración puede prevenirse únicamente de acuerdo con la técnica anterior si la sílice hidrófila se mezcla con 3% en peso de una sílice hidrófoba y si está mixtura se tritura por medio de un molino de chorro de aire, o un molino de disco con púas (EP 0076377 B1).

En este caso, para una sílice de combustión que tiene una superficie específica BET de 200 m²/g, incluso después de compactación hasta 73 ó 107 g/l, se alcanza un valor grindométrico de 35.

- 20 Para una sílice de combustión que tenga una superficie específica BET de 300 m²/g, la adición de sílice hidrófoba antes de la trituración produce un valor grindométrico de 10 para una densidad apisonada de 28.1 g/l y de 15 a 20 para una densidad apisonada de 50 g/l.

Las sílices de combustión conocidas adolecen de la desventaja de que contienen una fracción indeseable de sílice hidrófoba.

- 25 La invención proporciona una sílice de combustión, silanizada por medio de dimetildiclorosilano, caracterizada por los datos fisicoquímicos siguientes:

valor grindométrico menor que 20 µm

densidad apisonada 25 a 85 g/l

y obtenida de modo que una sílice de combustión que tiene los datos fisicoquímicos siguientes:

superficie específica BET, m²/g: 25-400

tamaño medio de partícula primaria, nm: 5-50

pH: 3-10

contenido de carbono, %: 0,1-10

La invención proporciona adicionalmente un proceso para preparación de la sílice de la invención que se caracteriza porque una sílice de combustión los datos fisicoquímicos siguientes:

superficie específica BET, m²/g: 25-400

tamaño medio de partícula primaria, nm: 5-50

pH: 3-10

contenido de carbono, %: 0,1-10

se silaniza por medio de dimetildiclorosilano y se tritura finalmente.

- 30 Las sílices de combustión son conocidas por Winnacker-Küchler Chemische Technologie, Volumen 3 (1983) 4ª edición, página 77 y Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4ª edición (1982), Volumen 21, página 462.

Las sílices de combustión se preparan en particular por hidrólisis a la llama de compuestos de silicio vaporizables, tales como SiCl₄, por ejemplo, o compuestos orgánicos de silicio, tales como triclorometilsilano.

ejemplo las de la fórmula $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{O}_{1/2}$ y $\text{SiO}_{4/2}$, teniendo en cada caso R la definición indicada anteriormente para el mismo. La cantidad de estas otras unidades siloxano no debería exceder de 10% molar.

Ejemplos de R con la definición de radical alquilo son, por ejemplo, radicales metilo, etilo, propilo, hexilo y octilo; radicales alqueno posibles son radicales vinilo, alilo, etilalilo y butadienilo; y como radicales arilo es posible utilizar los radicales fenilo y toliilo.

Ejemplo de radicales hidrocarbonados R sustituidos son en particular radicales hidrocarbonados halogenados tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, y los radicales clorofenilo y bromotolilo; y radicales cianoalquilo, tales como el radical β -cianoetilo.

Ejemplos de polímeros como radical R son radicales poliestireno, poli(acetato de vinil), poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo, que están unidos al silicio por carbono.

Teniendo en cuenta la mayor facilidad de acceso, la fracción predominante de los radicales R está compuesta de grupos metilo. Los otros radicales R son, en particular, grupos vinilo y/o fenilo.

Particularmente en el caso de la presencia de formulaciones que son almacenables en ausencia de agua y que se curan para dar elastómeros a la temperatura ambiente por introducción de agua, Z y Z' son grupos hidrolizables.

Ejemplos de tales grupos son grupos acetoxi, amino, aminooxi, alquenoiloxi (por ejemplo $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2\text{CO}-$), aciloxi y fosfato. Fundamentalmente, teniendo en cuenta la mayor facilidad de acceso, grupos Z preferidos son grupos aciloxi, especialmente grupos acetoxi. Sin embargo, se alcanzan también resultados excelentes utilizando, por ejemplo, grupos oxima, tales como los de la fórmula $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, como Z. Ejemplos de los átomos Z hidrolizables son átomos de halógeno e hidrógeno; ejemplos de grupos alquenoilo Z son, en particular, grupos vinilo.

La viscosidad de los organopolisiloxanos utilizados en el contexto de la invención no debería exceder de 500.000 cP a 25°C, preferiblemente 150.000 cP a 25°C. De acuerdo con ello, el valor x no debería exceder preferiblemente de 40.000.

Ejemplos de organopolisiloxanos que pueden utilizarse son, por ejemplo, los polímeros de silicona E50 (α,ω -hidroxidimetilsiloxipolidimetilsiloxano) o M50 (α,ω -hidroxidimetilsiloxipolidimetilsiloxano) de GE Bayer Silicones.

Pueden utilizarse también mixturas de organopolisiloxanos diferentes.

La mezclado de estos organopolisiloxanos con la sílice de combustión y, en caso apropiado, con los constituyentes adicionales de la formulación de la invención puede tener lugar de cualquier manera conocida deseada, por ejemplo en dispositivos de mezclado mecánica. La misma se realiza con gran rapidez y fácilmente, con indiferencia de la secuencia en la que se añadan los constituyentes de la mezclado.

Preferiblemente, la sílice de combustión de la invención se utilizan en cantidades de 0,5% a 60% en peso, preferiblemente 3% a 30% en peso, basadas en el peso total de los compuestos que pueden curarse para dar elastómeros.

Si las únicas unidades terminales reactivas presentes en los diorganopolisiloxanos que contienen unidades terminales reactivas son aquéllas que tienen grupos hidroxilo unidos a Si, entonces estos diorganopolisiloxanos deben estar reticulados. Esto puede hacerse de manera convencional por medio del agua presente en el aire, con adición, en caso apropiado, de agua adicional, con un agente de reticulación. En este caso es posible por ejemplo utilizar el reticulador Silopren 3034 de GE Bayer Silicones, el etiltriacetoxisilano opcionalmente en presencia de un catalizador de condensación de manera conocida. Catalizadores adecuados para todas las formulaciones de la invención son, por ejemplo, los catalizadores Silopren DBTA o diacetato o dilaurato de dibutilestano de tipo 162 del mismo fabricante.

En una variante particular de los compuestos de caucho de silicona de la invención es posible adicionalmente que exista 0,5%-20%, preferiblemente 2%-10% en peso, basado en el peso total del compuesto, de un reticulador que tiene la fórmula



siendo R = radicales alquilo, alcoxi, acetoxi, oxima, arilo y alqueno, que tienen de 1 a 50 átomos de carbono, insustituidos o sustituidos con O, S, F, Cl, Br, I, idénticos o diferentes en cada caso, y/o radicales poliestireno, poli(acetato de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo que tienen 5-5.000 unidades repetitivas, Z' = radicales OH, Cl, Br, acetoxi, oxima, amino, amino-oxi, alquenoiloxi o fosfato, siendo posible que los radicales orgánicos contengan hasta 20 átomos de carbono, idénticos o diferentes en cada caso, y

$$t = 3 \text{ ó } 4.$$

Todos los datos de peso se refieren a la cantidad total de compuestos de caucho de silicona.

Ejemplos de silanos de la fórmula arriba indicada son etiltriacetoxisilano, metiltriacetoxisilano, isopropiltriacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, metiltrisdiethylaminosilano, metiltris(ciclohexilamino)silano, metiltris(dietilfosfato)silano y metiltris(metiletilectoximo)silano.

5 Por supuesto, es posible que las formulaciones de la invención contengan, además de organopolisiloxanos, sílice hidrofobizada, agentes de reticulación y catalizadores de reticulación, en caso deseado, cargas que se utilizan convencionalmente en la mayoría de los casos o frecuentemente en compuestos que pueden curarse para dar elastómeros. Ejemplos de tales sustancias son cargas que tienen una superficie específica inferior a 50 m²/g, tales como polvo de cuarzo de grano grueso, caolín, filosilicatos, minerales de arcilla, tierra de diatomeas, y adicionalmente silicato de circonio y carbonato de calcio, así como dióxido de silicio producido pirogénicamente sin tratar, resinas orgánicas, tales como polvos de poli(cloruro de vinilo), resinas de organopolisiloxano, cargas fibrosas, tales como asbesto, fibras de vidrio y pigmentos orgánicos, tintes solubles, perfumes, inhibidores de corrosión, retardantes de curado, tales como benzotriazol, y plastificantes, tales como dimetilpolisiloxanos bloqueados terminalmente por grupos trimetilsiloxi.

15 Opcionalmente, los compuestos de caucho de silicona RTV 1K [de un solo componente] de la invención pueden contener 0,1%-20%, preferiblemente 0,1-15%, con preferencia particular 0,1%-10% en peso (basado en la cantidad total de la formulación (de sustancias fijadoras de agua). Sustancias adecuadas para este propósito son, por ejemplo, anhídridos carboxílicos, por ejemplo anhídrido acético o anhídrido maleico, y/o ésteres carbónicos, tales como por ejemplo carbonato de dietilo, carbonato de etilo y/o compuestos alquenoiloxi y/o cetales, tales como dimetildioxolano, por ejemplo. Es posible utilizar una o más de estas sustancias.

20 Adicionalmente, los compuestos de caucho de silicona pueden contener 0,01% a 99,5% en peso de un polisiloxano no funcionalizado. En este caso es posible utilizar los polisiloxanos ya especificados, con la condición de que los mismos no estén funcionalizados. Un polisiloxano no funcional adecuado es, por ejemplo, Baysilone Oil M1000 (polidimetilsiloxano) de GE Bayer Silicones.

25 Adicionalmente, los compuestos de caucho de silicona pueden contener 0,01% a 6% en peso de compuestos orgánicos o inorgánicos de los metales Pt, Sn, Ti y/o Zn como catalizador y/o 0,01% a 6% en peso de inhibidores y/o 0,01%-6% en peso de fungicidas y/o bactericidas y/o 0,01% a 6% en peso de promotores de adhesión (tales como, por ejemplo, el promotor de adhesión Silopren 3001 de GE Bayer Silicones, con la composición: di-terc-butoxidiacetoxisilano). Como fungicidas/bactericidas es posible por ejemplo utilizar isotiazolinonas, Vinycin o bencisotiazolinona.

30 Los compuestos de caucho de silicona de la invención pueden utilizarse como sistemas de caucho de silicona del grupo de los selladores de vulcanización a temperatura ambiente de un solo componente (1K RTV) de caucho de silicona así como compuestos de caucho de silicona auto-niveladores que se reticular a la temperatura ambiente (1K RTV).

35 Los compuestos de caucho de silicona pueden utilizarse como compuestos para juntas, selladores de ventanas, cierres herméticos en vehículos de motor, equipo de deportes y aparatos electrodomésticos, selladores termorresistentes, selladores que exudan aceite y son químicamente resistentes, y selladores resistentes al vapor de agua, así como selladores en aparatos eléctricos y electrónicos.

Los compuestos de caucho de silicona pueden utilizarse como materiales de recubrimiento para textiles, v.g. cinta de lazo (antirresbalamiento), y materiales textiles, v.g. tela tejida de vidrio o tela tejida de nailon.

40 Los vulcanizados de los compuestos de caucho de silicona de la invención tienen ventajosamente una superficie de alta calidad.

Los ejemplos de inventiva se produjeron por dosificación de AEROSIL® R 972 comercial (producto ensacado) en el molino empleado, utilización de una balanza de dosificación, y sometimiento del mismo a trituración. Los datos fisicoquímicos del AEROSIL® 972 se enumeran en la Tabla 1.

45 Los parámetros del proceso de producción se enumeran en la Tabla 2.

50 Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un molino de disco con púas (Alpine 160Z, diámetro del rotor 160 mm) o un molino de chorro de aire (diámetro de la cámara de trituración: 240 mm, altura de la cámara de trituración: 35 mm). El producto triturado se aisló con un filtro de manguera (área del filtro: 3,6 m², material del filtro: tela tejida de nailon). En experimentos adicionales, el producto triturado obtenido se compactó ensacado habituales del comercio utilizando una máquina de ensacado comercialmente habitual. En experimentos ulteriores, los sacos llenos con el producto triturado se nivelaron antes de la peletización, utilizando un método de rutina en la industria y adecuado para el propósito.

Tabla 1:

Sílice de combustión empleada

		AEROSIL® R 972
Actitud frente al agua		hidrófoba
Aspecto		polvo blanco
Superficie específica BET ¹⁾	m ² /g	90-130
Tamaño medio de partícula primaria	nm	16
Densidad apisonada ²⁾	g/l	aprox. 50
Pérdida por secado ³⁾ (2 h a 105°C) % en peso sobre la planta de suministro que queda		<= 0,5
Pérdida por calcinación ⁴⁾⁵⁾ (2 h a 1000°C) % en peso		<= 2,0
Contenido de C % en peso		0,6-1,2
pH ⁶⁾⁷⁾		3,6-4,4
Contenido de SiO ₂ ⁸⁾ % en peso		>= 99,8
Contenido de Al ₂ O ₃ ⁸⁾ % en peso		<= 0,050
Contenido de Fe ₂ O ₃ ⁸⁾ % en peso		<= 0,010
Contenido de TiO ₂ ⁸⁾ % en peso		<= 0,030
Contenido de HCl ⁸⁾⁹⁾ % en peso		<= 0,050

1) Según DIN ISO 9277

5 2) Según DIN EN ISO 787-11, JIS K 5101/20 (sin tamizar)

3) Según DIN EN ISO 787-2 ASTM D 280, JIS K 5101/23

4) Según DIN EN 3262-20 ASTM D 1208, JIS K 5101/24

5) Basado en la sustancia seca a 105°C durante 2 horas

6) Según DIN EN ISO 787-9 ASTM D 1208, JIS K 5101/26

10 7) Agua:metanol = 1:1

8) Basado en la sustancia calcinada a 1000°C durante 2 horas

9) Contenido de HCl en el constituyente a partir de la pérdida por calcinación

Tabla 2:
Preparación de los parámetros de los ejemplos de inventiva

Designación	Molino*	GA** cantidad [m3]	GA** presión [bar]	IA*** cantidad [m3]	IA*** presión [bar]	Dosificación [kg/h]	Enscado	Nivelación
Ejemplo 1	AJ	11,8	1,0	6,8	1,2	10	no	no
Ejemplo 2	AJ	11,8	1,0	6,8	1,2	10	sí	no
Ejemplo 3	AJ	11,8	1,0	6,8	1,2	10	sí	sí
Ejemplo 4	AJ	27,3	3,5	15,8	3,7	10	no	no
Ejemplo 5	AJ	27,3	3,5	15,8	3,7	10	sí	no
Ejemplo 6	AJ	27,3	3,5	15,8	3,7	10	Sí	sí
Ejemplo 7	PD	-	-	-	-	10	no	no
Ejemplo 8	PD	-	-	-	-	10	sí	no
Ejemplo 9	PD	-	-	-	-	10	sí	sí
Ejemplo 10	PD	-	-	-	-	20	no	no
Ejemplo 11	PD	-	-	-	-	20	sí	no
Ejemplo 12	PD	-	-	-	-	20	sí	sí

AJ* = Molino de chorro de aire
 PD = Molino de disco con púas
 GA** = Aire de trituración
 IA*** = Aire del inyector

Tabla 3:

Datos fisicoquímicos de las sílices de inventiva y el ejemplo comparativo

Designación	Superficie específica BET [m ² /g]	pH	Densidad apisonada [g/l]	Valor grindométrico [µm]
Ejemplo Comparativo	103	4,2	71	45
Ejemplo 1	102	4,2	27	<20
Ejemplo 2	103	4,1	77	<20
Ejemplo 3	104	4,0	81	<20
Ejemplo 4	103	4,2	31	<20
Ejemplo 5	104	4,2	58	<20
Ejemplo 6	103	4,2	80	<20
Ejemplo 7	103	4,2	31	<20
Ejemplo 8	104	4,2	72	<20
Ejemplo 9	105	4,2	71	<20
Ejemplo 10	104	4,2	28	<20
Ejemplo 11	104	4,2	75	<20
Ejemplo 12	104	4,2	70	<20

5 Prácticamente con las mismas superficies específicas y valores de pH inalterados, los datos de los productos triturados exhiben valores grindométricos inferiores. Sorprendentemente, los valores grindométricos inferiores se mantienen a pesar de la compactación, evidentemente por la densidad apisonada, como resultado del ensacado o ensacado/nivelación.

10 En algunos casos, las densidades apisonadas son de hecho superiores a la del óxido utilizado, es decir que los óxidos de la invención, a pesar de la misma o incluso mayor compactación, exhiben valores grindométricos inferiores.

Tabla 4:

Determinación del tamaño de partícula por evaluación de las micrografías TEM

Designación	DA [nm]	DV [nm]	DSO (g) [nm]	Amplitud total [nm]
Ejemplo Comparativo	32,458	41,608	38,466	3,420-90,82
Ejemplo 1	23,532	26,673	25,746	3,420-45,740
Ejemplo 4	25,680	34,157	27,306	2,500-70,580
Ejemplo 7	29,670	39,071	34,679	4,340-82,540
Ejemplo 10	29,491	39,810	33,864	4,340-87,140

15 DA = diámetro de partícula, promediado sobre la superficie específica
 DV = diámetro de partícula, promediado sobre el volumen
 D50 (g) = valor mediano, distribución ponderal

La sílice de combustión de inventiva puede tener un D50 (g), es decir valor mediano, distribución ponderal) de 25,7 a 35,0 nm.

La amplitud total de las partículas puede ser desde 2500 a 87.140 nm.

El diámetro de partícula promediado sobre la superficie específica, DA, puede ser 23,0 a 30,9 nm.

5 El diámetro de partícula promediado sobre el volumen, DV, puede ser 26,5 a 40,0 nm.

Las Figuras 1 a 8 muestran la representación gráfica de las distribuciones, medidas sobre las sílices del Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención) y del ejemplo comparativo.

Tabla 5:

Determinación del tamaño de partícula por Cilas

Designación	Valor d50[μm]
Ejemplo Comparativo	46,75
Ejemplo 1	6,95
Ejemplo 2	6,54
Ejemplo 3	6,61
Ejemplo 4	4,57
Ejemplo 7	5,11
Ejemplo 9	6,34
Ejemplo 10	6,5
Ejemplo 11	6,36
Ejemplo 12	6,5

10

La sílice de la invención puede tener un valor d50 tal como se determina por Cilas de 4,5 a 7,0 μm .

Superficie específica BET

La superficie específica BET se determina de acuerdo con DIN ISO 9277.

Densidad apisonada

15 La densidad apisonada se determina de acuerdo con DIN EN ISO 787-11.

Principios de la determinación de la densidad apisonada:

La densidad apisonada (anteriormente volumen apisonado) es igual a la ratio de la masa al volumen del polvo después de apisonado en un volúmetro de apisonado en condiciones definidas. De acuerdo con DIN ISO 787/XI, la densidad apisonada se expresa en g/cm^3 . Debido a la muy baja densidad apisonada de los óxidos, sin embargo, los

20 autores de la invención establecen el valor en g/l. Adicionalmente, se omiten el secado y tamizado, así como la repetición del proceso de apisonado.

Aparato para determinación de la densidad de apisonado:

Volúmetro de apisonado

Cilindro de medición

25 Balanza de laboratorio (exactitud de lectura 0,01 g).

Procedimiento de determinación de la densidad apisonada:

Se introducen 200 ± 10 ml de óxido en el cilindro de medición del volúmetro de apisonado de tal manera que no exista cavidad alguna residual y de tal modo que la superficie sea horizontal.

La masa de la muestra introducida se determina con una exactitud de 0,01 g. el cilindro de medida que contiene la muestra se inserta en el contenedor de cilindro del volúmetro de apisonado y se apisona 1250 veces.

30

El volumen del óxido apisonado se lee con una exactitud de 1 ml.

Evaluación de la determinación de la densidad apisonada:

$$\text{Densidad apisonada (g/l)} = \frac{\text{g masa inicial} \times 1000}{\text{ml de volumen leídos}}$$

5 pH

Reactivos para determinación del pH:
 Agua destilada o desionizada, pH > 5,5
 Metanol, para análisis
 Soluciones tampón de pH 7,00 y pH 4,66

- 10 Aparato para determinación del pH:
 Balanza de laboratorio (exactitud de lectura 0,1 g)
 Vaso de precipitados de vidrio, 250 ml
 Agitador magnético
 Varilla magnética, longitud 4 cm
- 15 Electrodo de pH combinado
 Medidor de pH
 Dosificador acoplable "Dispensette", 100 ml

Procedimiento de determinación del pH:

La determinación tiene lugar en una modificación de DIN EN ISO 787-9.

- 20 Calibración: Antes de la medida del pH, se calibra el medidor utilizando las soluciones tampón. En el caso de que se lleven a cabo dos o más medidas, una después de otra, es suficiente una sola calibración.

Se empastan 4 g de óxido en un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml con 48 g (61 ml) de metanol y la suspensión se diluye con 48 g (48 ml) de agua y se agita durante 5 minutos, con un electrodo de pH sumergido, utilizando un agitador magnético (velocidad, aproximadamente 1000 min⁻¹).

- 25 Después de desconectar el agitador, se lee el pH al cabo de un tiempo de reposo de 1 minuto. El resultado se consigna con una cifra decimal.

Valor grindométrico

Principios:

- 30 El grado de dispersión determina las propiedades de comportamiento del líquido espesado con Aerosil. La medida del valor grindométrico sirve para evaluar el grado de dispersión. Por el valor grindométrico se entiende el espesor de la capa límite por debajo del cual las partículas o agregados presentes se hacen visibles en la superficie de la muestra que se ha extendido en forma de capa.

- 35 La muestra se extiende en forma de capa en una ranura con un rascador, siendo la profundidad de la ranura en un extremo dos veces el tamaño del diámetro de las partículas de Aerosil de mayor tamaño, y disminuyendo uniformemente hasta 0 en el otro extremo. En una escala que indica la profundidad de la ranura, se lee el valor de la profundidad, en micrómetros, siendo el valor en cuestión aquél por debajo del cual llegan a hacerse visibles un número relativamente grande de partículas de Aerosil como resultado de fragmentos o arañazos en la superficie del sistema aglomerante. El valor leído es el valor grindométrico del sistema presente.

Aparato y reactivos:

- 40 Grindómetro de Hegmann con un intervalo de profundidad de 100-0 micrómetros.

Dispersión de resina poliéster con 2% de Aerosil, preparada de acuerdo con las Instrucciones de Test 0380.

Procedimiento:

- 45 El bloque del grindómetro se coloca sobre una superficie plana, antideslizante y se limpia con un paño inmediatamente antes del test. La dispersión de Aerosil, que tiene que estar exenta de burbujas de aire, se aplica luego al punto más profundo de la ranura de tal manera que la misma fluya en cierto grado por encima del borde de la ranura. El rascador se mantiene luego con ambas manos y se coloca, perpendicularmente al bloque del grindómetro y en ángulos rectos con respecto a sus bordes longitudinales, con una ligera presión, sobre el extremo de la ranura en el que está localizada la dispersión. La dispersión se extiende luego en forma de capa en la ranura por arrastre lento y uniforme del rascador a lo largo del bloque. El valor grindométrico se lee no más tarde de 3
- 50 segundos después que se haya extendido la dispersión en forma de capa.

La superficie de la dispersión extendida (transversalmente a la ranura) se observa oblicuamente desde arriba en un ángulo de 20-30° (respecto a la superficie). El bloque se mantiene a la luz de tal manera que la estructura de la superficie de la dispersión extendida sea fácilmente evidente.

- 5 El valor grindométrico leído en la escala es el valor en micrómetros por debajo del cual un número relativamente grande de partículas de Aerosil se hacen visibles como fragmentos o arañazos en la superficie. Los fragmentos o arañazos individuales que aparecen aleatoriamente no se tienen en cuenta en este contexto.

La granularidad se evalúa al menos dos veces, en cada caso sobre una dispersión recién extendida.

Evaluación:

- 10 A partir de los valores medidos, se calcula la media aritmética. La relación entre el valor grindométrico en micrómetros y las unidades FSPT y unidades Hegmann, que están basadas en el Sistema Inglés, es como sigue:

$$B = 8 - 0,079 A$$

$$C = 10 - 0,098 A = 1,25B$$

En esta relación:

- 15 A = valor grindométrico en micrómetros
B = valor grindométrico en unidades Hegmann
C = valor grindométrico en unidades FSPT

II Preparación de compuestos de caucho de silicona

1. Procedimiento experimental general

- 20 a) Principios
Con objeto de testar las propiedades de comportamiento de Aerosil® en selladores de silicona RTV1, los compuestos de silicona correspondientes se preparan en la escala de laboratorio respecto a una formulación estándar.

- 25 b) Aparato
El disolventor planetario debe cumplir los requisitos siguientes:

La vasija de agitación tiene una capacidad de aproximadamente 2 litros y está provista de una camisa con conexión de agua de refrigeración. La excitación del planetario y la excitación del disolventor son independientes. Debe contarse con una bomba de vacío presente. Una prensa de tambor adicional facilita la transferencia de producto. El desmontaje para propósitos de limpieza debería ser rápido.

- 30 c) Formulación
- 35 62,4% polímero de silicona
Silopren E 50 (GE Bayer Silicones)
24,6% aceite de silicona
Silicone oil M1000 (GE Bayer Silicones)
4,0% reticuladora de acetato
Reticulador AC 3034 (GE Bayer Silicones)
1,0% promotor de adhesión
Promotor de adhesión AC 3001 (GE Bayer Silicones)
- 40 0,1% catalizador de diacetato de dibutilestaño
8,0% sílice de combustión
AEROSIL® (Degussa AG)

- d) Procedimiento
- 45 468,0 g de polímero de silicona, 184,5 g de aceite de silicona, 30,0 g de reticulador, 7,5 g de promotor de adhesión se pesan en la vasija de agitación y se homogeneizan durante 1 minuto con una velocidad de excitación planetaria de 50 rev. min⁻¹ y una velocidad de excitación del disolventor de 500 rev. min⁻¹.
Después de ello, se incorporan 60 g de sílice a la misma velocidad en 2 lotes (cada uno de aproximadamente 30 g) y se mide el tiempo requerido para la humectación.

- 50 Tan pronto como la sílice está completamente húmeda, se aplica una presión reducida de aproximadamente 200 mbar y se lleva a cabo la dispersión durante 5 minutos con el agitador planetario a 100 rev. min⁻¹ y excitación del disolventor a 2000 rev. min⁻¹.

Se utiliza una prensa de tambor para transferir el sellador a dos tubos de aluminio.

El compuesto de caucho de silicona obtenido de este modo se extiende en forma de capa utilizando una cuchilla doctor y se vulcaniza a la temperatura de la sala en el aire ambiente en el transcurso de 24 horas. La superficie de los vulcanizados se evalúa visualmente y se tasa de acuerdo con un sistema de notas escolares:

5 Notas: 1 = muy bueno, 2 = bueno, 3 = satisfactorio, 4 = insatisfactorio, 5 = deficiente.

Sorprendentemente, cuando se utilizan las sílices de los Ejemplos 1, 3, 4, 5, 6, 7 y 9, se obtienen buenas propiedades de superficie de los vulcanizados de silicona, en comparación con el material estándar, a pesar del hecho de estas sílices tienen en algunos casos densidades apisonadas muy altas, que conducirían normalmente a una calidad deficiente de la superficie. La superficie del vulcanizado de silicona con el material estándar es sólo satisfactoria.

10

Tabla 6: Propiedades de los selladores no reticulados

Ej.	Producto Sílice de	Trituración Ensacado	Límite de fluencia [Pa]	Viscosidad $D=10 \text{ s}^{-1}$ [Pa*s]	Dispersión [grados]	Superficie [grados]
Ej. 13	Ej. Comp.	Referencia	176	85	1,5	3
Ej. 14	Ejemplo 1	AJ No	184	86	1,5	2
Ej. 15	Ejemplo 3	AJ Carter	173	87	1,5	2
Ej. 16	Ejemplo 4	AJ No	180	88	1,5	2
Ej. 17	Ejemplo 6	AJ Carter	165	84	1,5	2
Ej. 18	Ejemplo 7	PD No	163	83	1,5	2
Ej. 19	Ejemplo 9	PD Carter	172	86	1,5	2

Notas: 1 = muy bueno, 2 = bueno, 3 = satisfactorio, 4 = insatisfactorio, 5 = deficiente.

REIVINDICACIONES

1. Sílice de combustión silanizada por medio de dimetildiclorosilano, caracterizada por los datos fisicoquímicos siguientes:

5 valor grindométrico menor que 20 µm
 densidad apisonada 25 a 85 g/l
 y obtenida de tal modo que una sílice de combustión que tiene los datos fisicoquímicos siguientes:

superficie específica BET, m²/g: 25-400
 tamaño medio de partícula primaria, nm: 5-50
 pH: 3-10
 contenido de carbono, %: 0,1-10
 se silaniza por medio de dimetildiclorosilano y se tritura a continuación.

2. Proceso para preparación de la sílice de combustión silanizada de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque una sílice de combustión que tiene los datos fisicoquímicos siguientes:

10 superficie específica BET, m²/g: 25-400
 tamaño medio de partícula primaria, nm: 5-50
 pH: 3-10
 contenido de carbono, %: 0,1-10
 se silaniza por medio de dimetildiclorosilano y se tritura posteriormente.

3. Uso de la sílice de combustión silanizada de acuerdo con la reivindicación 1 como carga en caucho de silicona.

4. Compuestos de caucho de silicona que contienen 0,5% a 60% en peso de la sílice de combustión silanizada de acuerdo con la reivindicación 1, que tienen los datos característicos fisicoquímicos siguientes:

15 valor grindométrico menor que 20 µm
 densidad apisonada 25 a 85 g/l
 y 40% a 99,5% en peso de un organopolisiloxano de la fórmula $Z_nSiR_{3-n}-O-[SiR_2O]_x-SiR_{3-n}-Z'_n$

20 donde R = radicales alquenoilo, alcoxi, arilo, oxima, acetoxi y alquilo que tienen 1 a 50 átomos de carbono, insustituídos o sustituidos con O, S, F, Cl, Br, I, idénticos o diferentes en cada caso, y/o radicales poliestireno, poli(acetato de vinilo), poli(acrilato), polimetacrilato, y poli(acrilonitrilo) que tienen 40-10.000 unidades que se repiten,

Z = radicales OH, Cl, Br, acetoxi, amino, amino-oxi, oxima, alcoxi-amido, alquenoiloxi, acriloxi o fosfato, siendo posible que los radicales orgánicos contengan hasta 20 átomos de carbono, e idénticos o diferentes en cada caso,

Z' = oxima, alcoxi, acetoxi, amino, amido,

n = 1-3

25 x = 100-15.000.

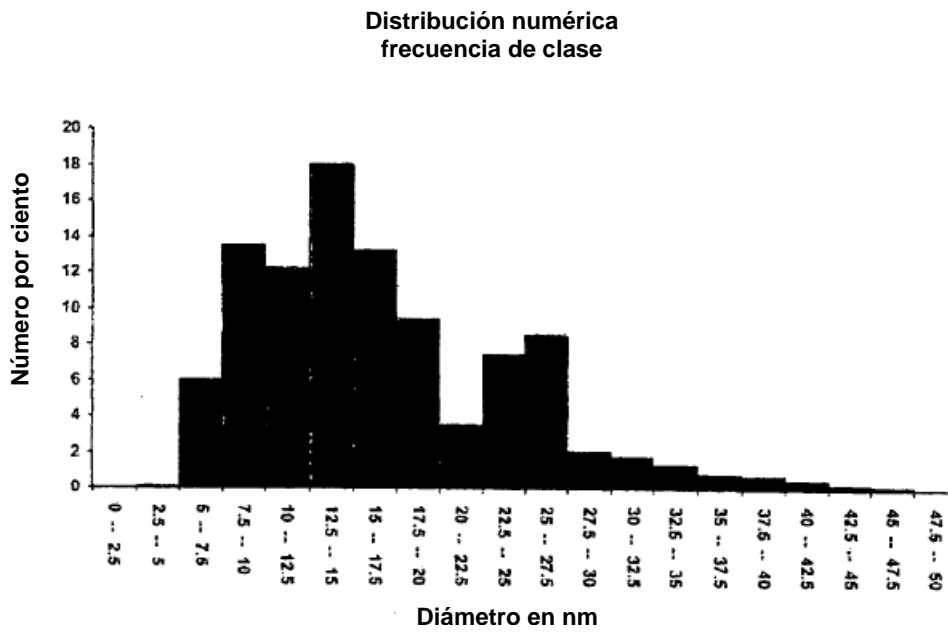


Figura 1

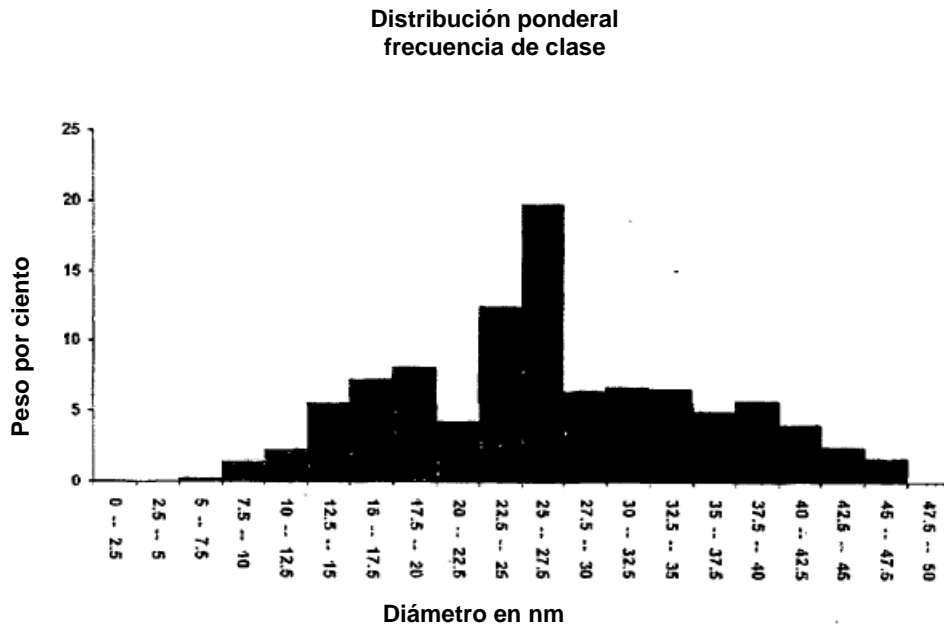


Figura 2

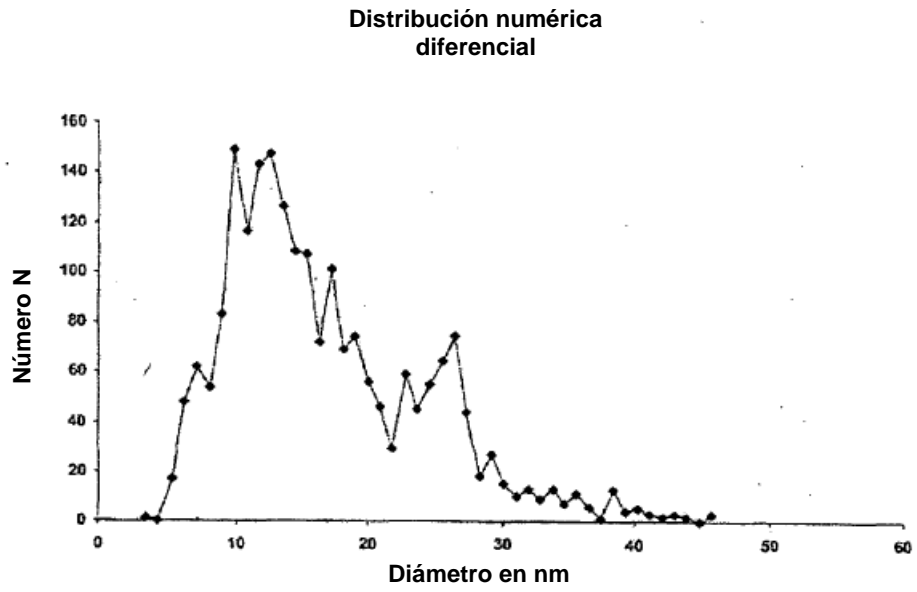


Figura 3

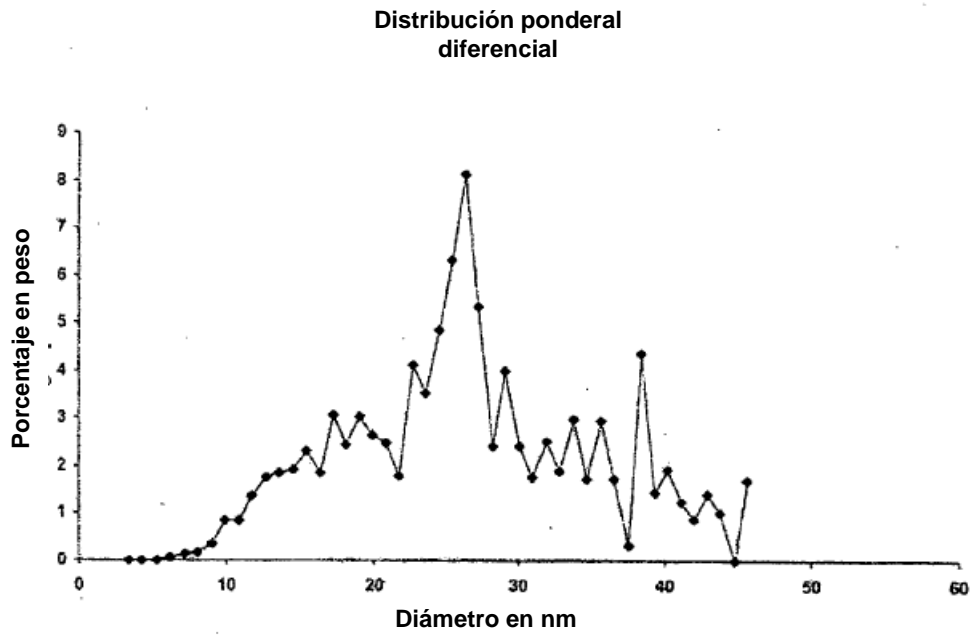


Figura 4

Distribución numérica
frecuencia de clase

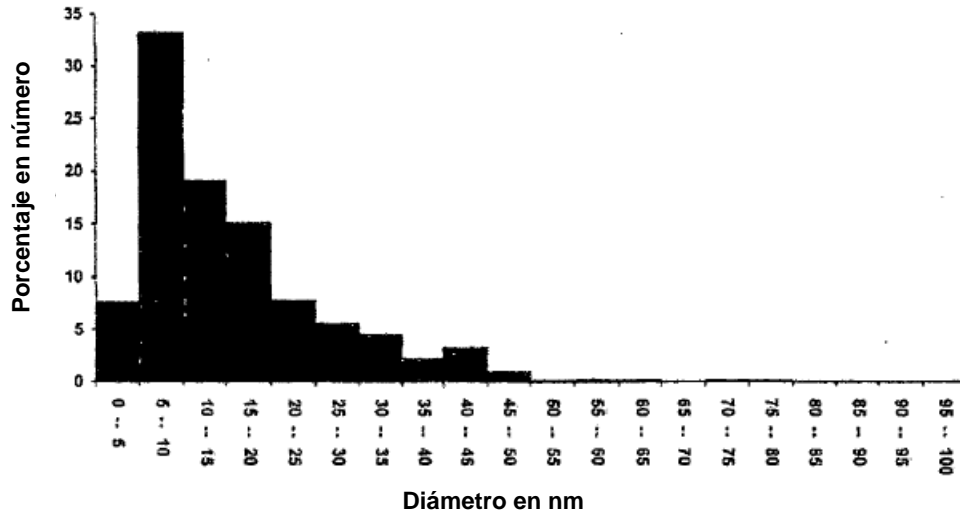


Figura 5

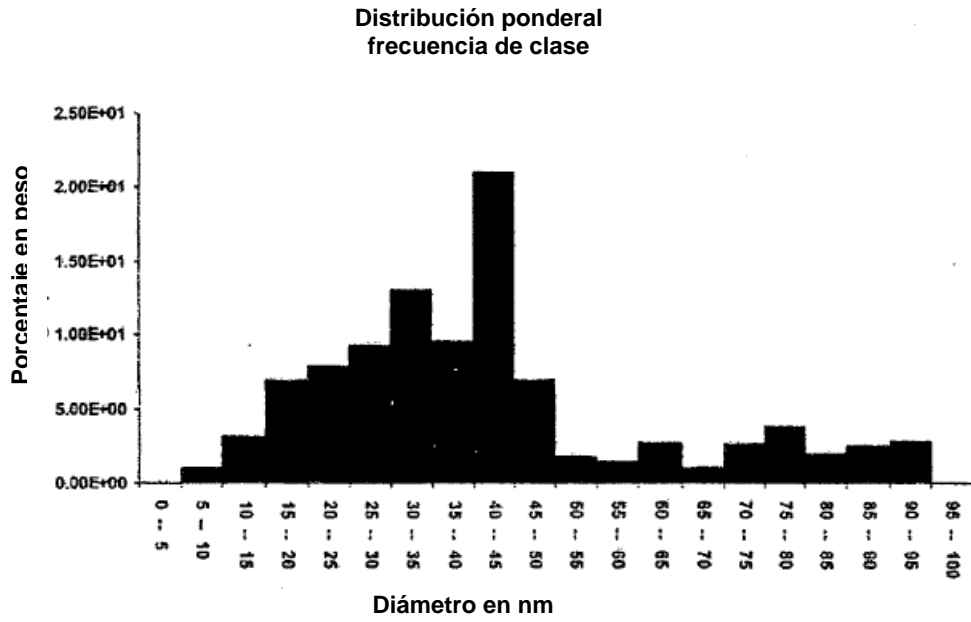


Figura 6

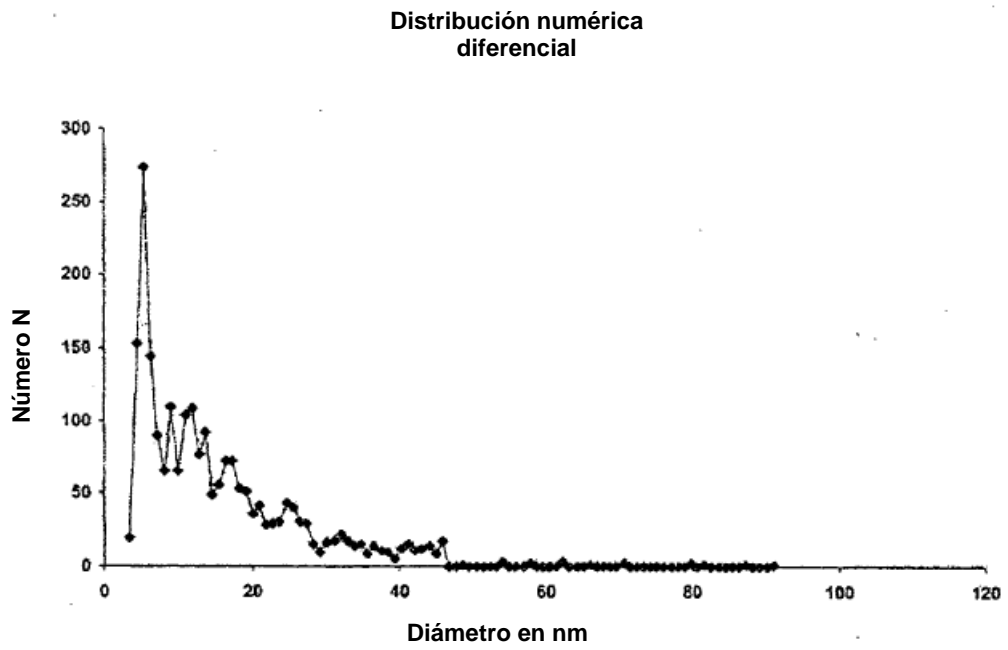


Figura 7

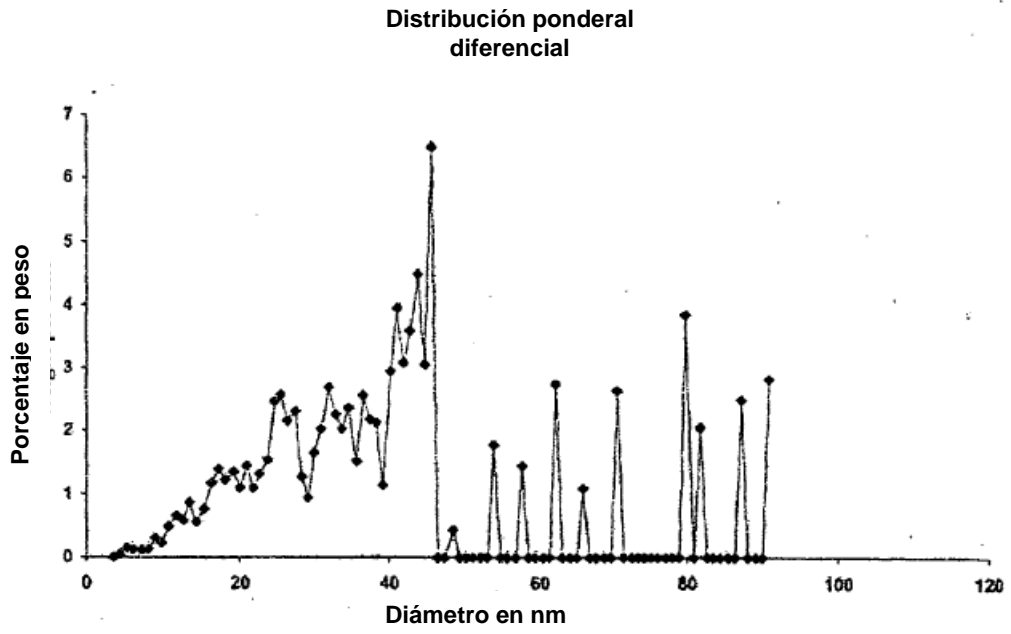


Figura 8