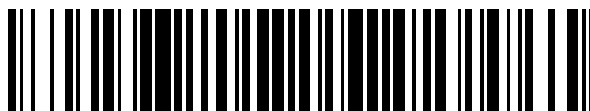


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 255**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2010 E 10743185 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2483357**

54 Título: **Semigeles de ácido silícico que están modificados superficialmente**

30 Prioridad:

29.09.2009 DE 102009045109

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

15.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LINDNER, GOTTLIEB y
CHRISTIAN, HANS DIETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 548 255 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

Semigeles de ácido silícico que están modificados superficialmente

- 5 El presente invento se refiere a unos nuevos semigeles que están modificados superficialmente, a un procedimiento para su producción así como a su utilización.

10 Unos óxidos inorgánicos que están constituidos sobre la base de SiO_2 , se subdividen, en virtud de su procedimiento de producción y de sus propiedades, en ácidos silícicos pirógenos (Aerosiles), ácidos silícicos precipitados, soles de sílice, geles de sílice (en inglés silicagels) y semigeles.

15 En el caso de los geles de sílice se establece diferencia entre los hidrogeles, los aerogeles y los xerogeles. Los hidrogeles - o también denominados acuageles - se producen en agua, por lo tanto sus poros están rellenos de agua. Un xerogel es un hidrogel, a partir del que se había eliminado el agua. Un aerogel es un xerogel, a partir del que se había eliminado el líquido, de tal manera que la estructura del gel se modifique solamente en grado mínimo y el volumen de poros permanezca ampliamente conservado.

20 Los geles de sílice son conocidos desde hace mucho tiempo (véase la referencia de Iler, "Chemistry of Silica", páginas 462 y siguientes, 1979). Ellos se producen en unas condiciones que favorecen una concrecencia (= un crecimiento conjunto) de las partículas primarias (con un tamaño medio de partículas situado entre 1 y 10 nm), de tal manera que, en contraposición a los ácidos silícicos precipitados o pirógenos, se forma un retículo tridimensional relativamente rígido. Por lo tanto, las partículas de los geles de sílice se diferencian inequívocamente con respecto de las partículas de los ácidos silícicos precipitados.

25 La producción de geles de sílice es bien conocida por un experto en la especialidad, véanse por ejemplo los documentos de patente de los EE.UU. 4.097.303, de patente alemana DE 41 32 230 y de patente europea EP 0 384 226. En tal caso, el silicato de sodio y el ácido sulfúrico se mezclan entre sí rápidamente y de manera continua a unas bajas temperaturas, a un bajo valor del pH y en unas altas concentraciones, con el fin de formar un hidrosol, el cual, por su parte, se condensa después de un breve período de tiempo para formar un hidrogel.

30 Alternativamente, la gelificación se puede efectuar también en un medio alcalino (véanse por ejemplo los documentos de patentes británicas GB 1.219.877, GB 1.279.250, de solicitud de patente internacional WO9825 851 o EP 0 588 497). En el documento EP 0 765 764 se propone otra alternativa.

35 El hidrogel resultante se rompe en unos trozos relativamente pequeños y se lava, con el fin de eliminar las sales solubles y las impurezas. Durante el ciclo de lavado, la estructura de poros del hidrogel se ajusta mediante una variación del valor del pH (p.ej. mediante la adición de unas bases, tales como p.ej. amoníaco), de la temperatura y del período de tiempo. El modo de proceder es bien conocido por un experto en la especialidad. Unos ejemplos de esto se pueden deducir p.ej. del documento EP 0 384 226 o del documento WO00002814.

40 A continuación del ciclo de lavado, el hidrogel lavado se seca por medios térmicos, con el fin de formar un gel de sílice o respectivamente un xerogel. El tipo y el modo de la desecación tienen una influencia esencial sobre el volumen de poros del gel de sílice. En el caso de una desecación rápida se puede mantener ampliamente el volumen de poros, mientras que en el caso de una desecación lenta disminuye el volumen de poros. Finalmente, el gel de sílice se puede desmenuzar o moler para dar un tamaño específico de partículas y una distribución específica de las partículas.

45

50 Los ácidos silícicos pirógenos se diferencian de los geles de sílice en el hecho de que ellos están constituidos sobre la base de unos conglomerados de partículas primarias, mientras que los geles de sílice tienen un retículo tridimensional de partículas primarias. Las mencionadas diferencias estructurales están condicionadas por el procedimiento de producción. Unas informaciones detalladas acerca de la estructura de los ácidos silícicos pirógenos se encuentran en la obra Kirk-Othmers Encyclopedia of Chemistry [Enciclopedia de Química de Kirk-Othmer], página 776.

55 Los ácidos silícicos precipitados tienen una estructura de nuevo diferente, la cual además de por unos conglomerados, está caracterizada sobre todo por unos aglomerados. Ellos se obtienen mediante el denominado "procedimiento en húmedo", siendo hechos reaccionar un vidrio soluble y unos ácidos de tal manera que se puedan formar unos conglomerados y aglomerados, y no, como en el caso de los geles o de los productos del tipo de geles, unos retículos tridimensionales de partículas primarias. Las diferencias estructurales entre los ácidos silícicos precipitados y los ácidos silícicos pirógenos se describen en la mencionada obra Kirk-Othmers Encyclopedia of Chemistry.

60

Una cuarta variante de los dióxidos de silicio amorfos la constituyen los semigeles. Los semigeles tienen, en comparación con los geles de sílice, una distribución más amplia de los tamaños de granos, una más baja estabilidad mecánica y otra dimensión fractal distinta (con unos retículos en 3 dimensiones). En comparación con los

ácidos silícicos precipitados, ellos tienen, por el contrario, una distribución más estrecha de los tamaños de poros, de tal manera que los semigeles deben ser clasificados, en lo que respecta a la distribución de los tamaños de poros, entre los geles de sílice y los ácidos silícicos precipitados.

También hay diferencias desde el punto de vista del procedimiento de producción. Así, los geles de sílice, tal como se ha descrito más arriba, son producidos en el caso de una concentración constante de una sílice coloidal disuelta. En este caso un vidrio soluble y un ácido se mezclan de tal manera que ya no aparezca ninguna modificación de las concentraciones. Después de un opcional envejecimiento, los geles de sílice se obtienen en forma de unos bloques más o menos grandes.

Unos semigeles son producidos, por el contrario, mediando una agitación constante o respectivamente mediante la incorporación de energía de cizalladura, siendo aumentada la concentración de SiO_2 durante la reacción de tal manera que al final ya no se obtenga ningún "bloque" sino más bien unas estructuras en forma de partículas. Ciertos semigeles son comercializados p.ej. por la entidad Beijing Aerospace Sai De Power Material Technical Company Ltd., Yuquan Road n° 16, Haidian District, Beijing (China).

Tanto los ácidos silícicos como también los geles de sílice se emplean como agentes de mateado en barnices. En el documento US 4.285.846 se divulga también la utilización de unos semigeles como agentes de mateado.

Junto a la ventaja consistente en la reducción del brillo de los barnices, la utilización de unos agentes de mateado en barnices da lugar sin embargo también a ciertos problemas. Así, en algunos sistemas de barnices, mediante la adición del agente de mateado, se aumenta indeseadamente la viscosidad de éstos. Tal como se describe en el documento EP 0 442 325, especialmente unos convencionales barnices alquídicos tixotrópicos, que contienen disolventes, son difíciles de matear en lo que respecta a sus propiedades reológicas. En particular, esto es aplicable para unos sistemas de barnices acuosos que están constituidos sobre la base de un polímero de acrilato, de un acrilato y un poliuretano, o de unos correspondientes sistemas híbridos.

Otro problema, que se observa frecuentemente en el caso de los agentes de mateado, reside en que ellos tienden a la sedimentación. Con el fin de evitar la sedimentación de los agentes de mateado en barnices, las superficies de la mayoría de los agentes de mateado usuales en el comercio son cubiertas con un agente que modifica a la superficie. En este caso, ciertos componentes orgánicos se fijan a la superficie del SiO_2 . Esta fijación puede ser tanto de naturaleza química, de manera que existen entonces unos auténticos enlaces químicos entre la superficie del SiO_2 y un componente orgánico, como también de naturaleza física, es decir que el componente orgánico se ha adsorbido a la superficie del SiO_2 por medio de unas interacciones de Van der Waals o de unos enlaces de puentes de hidrógeno. No obstante, la modificación de la superficie trae consigo ciertos problemas. Así, unos agentes de mateado que han sido modificados superficialmente, usuales en el comercio, tienen frecuentemente la desventaja de que el revestimiento se puede desprender al efectuar el almacenamiento del barniz y de esta manera se puede malograr por lo menos parcialmente el efecto deseado. Esto puede conducir a ciertos perjuicios de las propiedades de barnizado.

En el documento WO200342293 se divulga un agente de mateado, en cuyo caso un gel de sílice había sido cubierto con una cera. En el documento WO/9951692 se propone revestir el gel de sílice con un derivado de uretano y urea.

Mediante el cubrimiento de un gel de sílice con un poliol de acuerdo con el documento de patente europea EP 0 442 325 se produce un agente de mateado que no tiene ninguna influencia o solamente tiene una pequeña influencia sobre el comportamiento tixotrópico de unas pinturas y unos barnices, que se basan en unas resinas alquídicas que han sido modificadas con poliamidas.

En el documento DE 102004029069 se divulga, por su parte, la modificación superficial de unos geles de sílice con unos organopolisiloxanos, y en el documento DE 102004012090 se divulga la modificación superficial de unos ácidos silícicos precipitados con unos organopolisiloxanos.

El documento US 4.285.846 describe unos agentes de mateado que están constituidos sobre la base de unos ácidos silícicos pirógenos.

A partir del documento EP 1 607 448 se conocen unos geles de sílice que están modificados superficialmente, pero no se describen semigeles de ningún tipo.

Además, en el documento DE 102004012090 se describe la modificación de unos ácidos silícicos de precipitación.

En lo que respecta a los semigeles, hasta ahora se conoce solamente la modificación superficial con unas ceras. Unos correspondientes productos son comercializados por la entidad Beijing Aerospace Sai De Power Material Technical Company Ltd., Yuquan Road n° 16, Haidian District, Beijing (China).

Para diferentes usos existe un gran número de diferentes barnices y de diferentes composiciones de barnices. Con el fin de posibilitar en este contexto una flexibilidad todavía más grande y un mejoramiento de las propiedades de uso de los barnices, existe una necesidad continua de unos nuevos agentes de mateado alternativos.

Por lo tanto, una misión del presente invento fue poner a disposición unos nuevos semigeles que hayan sido modificados superficialmente, que se puedan emplear como agentes de mateado en barnices. Una misión especial fue la de poner a disposición unos nuevos semigeles que hayan sido modificados superficialmente y que tengan unas propiedades técnicas de uso mejores que las de los semigeles que han sido modificados con unas ceras, que son conocidos a partir del estado de la técnica.

Otra misión consistió en poner a disposición un procedimiento con el que se puedan producir los semigeles que hayan sido modificados superficialmente conformes al invento.

Otras misiones no mencionadas explícitamente se establecen a partir del contexto global de la descripción y de los Ejemplos siguientes.

Sorprendentemente, se encontró que los problemas planteados por estas misiones se resuelven mediante los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento, que se definirán más detalladamente en la descripción así como en las reivindicaciones y en los Ejemplos siguientes, así como mediante el procedimiento que se describirá más detalladamente en la descripción, en los Ejemplos y en las reivindicaciones.

Un objeto del presente invento son unos semigeles que han sido modificados superficialmente, siendo el semigel un dióxido de silicio amorfo, que está caracterizado por que por lo menos algunas partes de la superficie del semigel están modificadas con por lo menos un organopolisiloxano y/o por lo menos un organopolisiloxano modificado, y por que ellos tienen

- una superficie específica según BET de 200 a 400 m²/g, de manera preferida de 210 a 350 m²/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,95 a 1,5 ml/g, de manera preferida de 1,0 a 1,4 ml/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 1,2 a 1,8 ml/g, de manera preferida de 1,3 a 1,7 ml/g,
- un máximo de poros situado en el intervalo de desde 10 a 50 nm hasta de 15 a 45 nm.

Asimismo, un objeto del presente invento son unos procedimientos, con los que se pueden producir los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento, que están caracterizados por que la superficie de un semigel se pone en contacto con por lo menos un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado.

Finalmente, es un objeto del invento la utilización de los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento, en particular como agentes de mateado en pinturas y barnices.

Los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento tienen, entre otras, las siguientes ventajas en comparación con los agentes de mateado usuales en el comercio, que están constituidos sobre la base de SiO₂:

Unos agentes de mateado que están constituidos sobre la base de unos semigeles tienen, en comparación con los agentes de mateado que están constituidos sobre la base de unos ácidos silícicos de precipitación, ciertas ventajas situadas en el sector del revestimiento de bobinas (en inglés "coil coating"), puesto que ellos son más transparentes.

Unos semigeles, que están revestidos con unos polisiloxanos, tienen, en comparación con unos dióxidos de silicio que están revestidos con unas ceras, la ventaja de que el agente de modificación superficial es fijado mediante un auténtico enlace químico y no por medio de efectos físicos. Por consiguiente, existe un menor peligro de desprendimiento del agente de modificación superficial. Además, sobre el semigel se pueden producir unas capas de siloxanos muy delgadas, lo que conduce a unas ventajas económicas.

Unos semigeles conformes al invento con unos enlaces múltiples de carbono-carbono en el polisiloxano tienen unas ventajas especiales en el caso de su utilización en unos agentes de revestimiento curables por rayos UV (ultravioletas), tales como p.ej. unos barnices curables por rayos UV. Estos sistemas pueden ser mateados con los productos conformes al invento de una manera manifiestamente mejor que con los agentes de mateado usuales en el comercio, que están constituidos sobre la base de dióxido de silicio. Sin estar vinculado a una determinada teoría, los autores del invento son de la opinión de que el enlace múltiple, al realizar el endurecimiento, se reticula concomitantemente y procura por consiguiente una fijación especialmente buena.

El presente invento se describirá en lo sucesivo en detalle. Antes de esto, se definirán sin embargo algunos importantes conceptos.

Por el concepto de "un gel de sílice (silicagel)" en el sentido del presente invento se entienden unos óxidos inorgánicos que están constituidos sobre la base de SiO_2 , y que se producen a través de un proceso de gelificación. Los geles de sílice se subdividen en el conjunto formado por los hidrogeles, los aerogeles y los xerogeles. Los hidrogeles - o también los acuageles - se producen en agua, y por lo tanto sus poros están rellenos con agua. Un xerogel es un hidrogel, a partir del que se había eliminado el agua. Un aerogel es un xerogel, a partir del que se había eliminado el líquido, de tal manera que la estructura del gel sea modificada sólo mínimamente y el volumen de poros permanezca ampliamente conservado.

Por el concepto de "semigeles" se entienden unos dióxidos de silicio amorfos que, en comparación con los geles de sílice, tienen una más amplia distribución de los tamaños de poros, y en comparación con los ácidos silícicos precipitados, tienen una más estrecha distribución de los tamaños de poros, de tal manera que en lo que respecta a la distribución de los tamaños de poros, los semigeles se han de clasificar entre los geles de sílice y los ácidos silícicos precipitados.

Por el concepto de "modificación superficial" se han de entender la fijación química y/o física de unos organopolisiloxanos y/o de unos organopolisiloxanos modificados. Es decir, que en el caso de unos semigeles que han sido modificados superficialmente, por lo menos una parte de la superficie de por lo menos una parte de las partículas de los semigeles está cubierta con el agente modificador de la superficie.

Los conceptos de "un organopolisiloxano" y de "un poliorganosiloxano" o respectivamente de "un organopolisiloxano modificado" y "un poliorganosiloxano modificado" se utilizan en cada caso como sinónimos.

Los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento están caracterizados por que por lo menos algunas partes de la superficie del semigel están modificadas con por lo menos un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado.

Los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento tienen además de ello, de manera preferida, los siguientes parámetros físico-químicos.

La superficie específica según BET influye sobre la actividad superficial del semigel, y por consiguiente sobre la estabilización del retículo dentro del sistema de barniz, lo que, por su parte, tiene una influencia sobre las propiedades reológicas de éste, en particular sobre la viscosidad. La superficie específica según BET se sitúa por lo tanto en el intervalo de 200 a 400 m^2/g , de manera preferida de 200 a 350 m^2/g , de manera especialmente preferida de 200 a 300 m^2/g .

La estructura de poros de los semigeles conformes al invento influye esencialmente sobre sus interacciones con el sistema de barniz. Si los poros son demasiado pequeños o respectivamente si el volumen de poros es demasiado pequeño, entonces no es posible una suficiente penetración de los componentes poliméricos del barniz, es decir que apenas se presentan interacciones. Si los poros son, por el contrario, demasiado grandes, entonces las interacciones son asimismo demasiado débiles, puesto que los polímeros se pueden desprender fácilmente desde los poros. Los semigeles conformes al invento tienen, por lo tanto, las siguientes características de poros:

- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,7 a 1,5 ml/g, de manera preferida de 0,95 a 1,4 ml/g, de manera más preferida de 1,0 a 1,3 ml/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 0,9 a 1,8 ml/g, de manera preferida de 1,0 a 1,7 ml/g, de manera especialmente preferida de 1,1 a 1,6 ml/g,
- un máximo de poros situado en el intervalo de 10 a 50 nm, de manera preferida de 15 a 45 nm, de manera más preferida de 15 a 40 nm y de manera especialmente preferida de 20 a 35 nm.

En unas formas especiales de realización, los semigeles conformes al invento tienen preferiblemente por lo menos una de las siguientes propiedades:

Se ha puesto de manifiesto que la absorción del aceite DBP por los semigeles conformes al invento puede ser correlacionada en cierta medida con la eficiencia del mateado. Además de esto, el DBP es importante con el fin de garantizar una absorción óptima de un organopolisiloxano. La absorción del aceite DBP por los semigeles conformes al invento se sitúa por lo tanto dentro del intervalo de 150 - 500 g/100 g, de manera particularmente preferida dentro del intervalo de 200 - 450 g/100 g y de manera especialmente preferida dentro del intervalo de 250 - 400 g/100 g.

Con el fin de conseguir un efecto de mateado especialmente bueno, pero al mismo tiempo también de posibilitar una superficie lisa del barniz, el tamaño medio de partículas d_{50} de los dióxidos de silicio modificados superficialmente conformes al invento se sitúa de manera preferida dentro del intervalo de 1 - 50 μm , de manera particularmente preferida dentro del intervalo de 1 - 40 μm , de manera muy particularmente preferida dentro del intervalo de 1 -

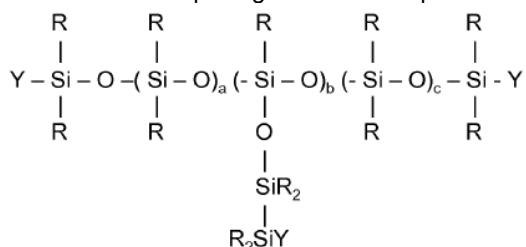
30 μm y de manera especialmente preferida dentro del intervalo de 2 - 20 μm y de manera muy especialmente preferida dentro del intervalo de 3 - 15 μm . El tamaño medio de partículas se puede hacer variar según sea el espesor de capa del barniz.

- 5 El comportamiento de sedimentación de los semigeles que han sido modificados superficialmente, conformes al invento se sitúa por regla general en 1 hasta 2.

Todos los intervalos preferentes antes mencionados pueden ser ajustados independientemente unos de otros.

- 10 Las propiedades especiales de los semigeles conformes al invento se deben de atribuir a las propiedades físico-químicas especiales de los semigeles, en particular a los polímeros que se utilizan para realizar la modificación superficial. Los semigeles, que muestran las propiedades conformes al invento, tienen de manera preferida una superficie que había sido tratada con uno o varios poliorganosiloxano(s) o poliorganosiloxano(s) modificado(s). De manera especialmente preferida, se trata de unos semigeles que han sido tratados con unos poliorganosiloxanos o
- 15 unos polialcoxisilanos, que están modificados con poliéteres, acrilatos y/o poliácridatos,.

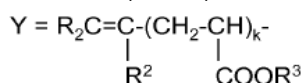
En una forma de realización especialmente preferida del presente invento, los semigeles tienen una superficie cubierta con unos poliorganosiloxanos que tienen la siguiente estructura general:



- 20 siendo

Y = -OH, -OR ó

Y = $\text{H}_5\text{C}_2\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_m^-$, $\text{H}_7\text{C}_3\text{-O-(C}_3\text{H}_6\text{O)}_m^-$ ó



R = -alquilo, en particular metilo o etilo,

- 25 R^2 = alquilo o H,

R^3 = alquilo,

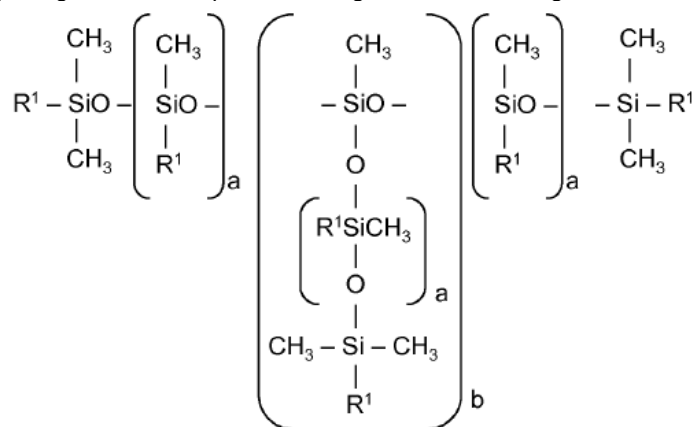
R^4 = H o alquilo,

a = 0 - 100, b = 0 - 100, c = 0 - 100, d = 0 - 100,

la suma de a + b + c + d es igual a, o de manera preferida distinta de 0

- 30 m = 0 - 100 y k = 0 - 100.

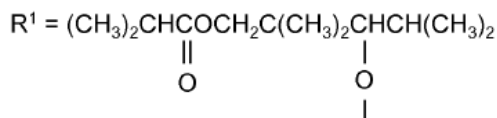
En otra forma de realización preferida del presente invento, la superficie de los semigeles está cubierta con un poliorganosiloxano que tiene la siguiente estructura general:



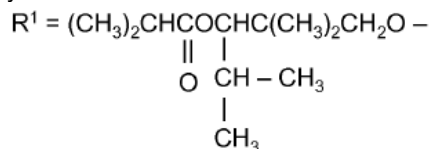
- 35

siendo

R_1 = un radical metilo o



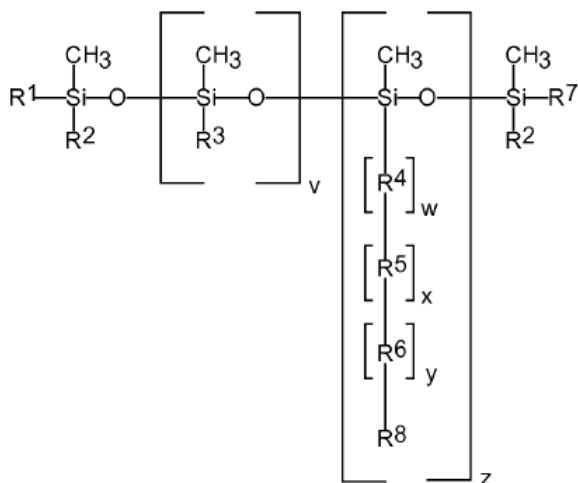
y/o



y la suma de las unidades a es = de 0 a 100, la suma de las unidades b es = de 0 a 15, siendo la relación entre los radicales metilo a los radicales alcoxi menor que 50 : 1, en el caso de los radicales R^1 , y b es > 1, cuando a es = 0 y a es > 5, cuando b es = 0. Unos datos más detallados, en particular para la producción de estos poliorganosiloxanos se pueden deducir del documento DE 36 27 782 A1. El contenido de esta última solicitud de patente es asimismo un

Por el concepto de "un radical alquilo" se han de entender unos radicales alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 hasta 100 átomos de C, de manera preferida con 1 hasta 25, de manera especialmente preferida con 1 hasta 10 átomos de C, así como unos radicales cicloalquilo con 1 hasta 15 átomos de C. Los radicales alquilo pueden contener uno o varios enlaces dobles o triples, algunos átomos individuales pueden ser reemplazados por unos heteroátomos tales como los de O, N o S.

En otra forma de realización preferida del presente invento, se utilizan unos polímeros de siliconas y politheracrilatos o unos polímeros de siliconas y polithermetacrilatos. Se utilizan de manera muy especialmente preferida unos ésteres de ácido acrílico y/o unos ésteres de ácido metacrílico de unos siloxanos que tienen funciones hidroxilo y/o unos siloxanos que están modificados con polialquilenos. De manera particularmente preferida se utilizan unos organosiloxanos, que se obtienen mediante una esterificación o transesterificación del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, o de unos ésteres del ácido acrílico y/o de unos ésteres del ácido metacrílico en presencia de una enzima, que cataliza a la esterificación o transesterificación, con unos derivados de siloxanos que tienen funciones hidroxilo y/o que están modificados con unos polioxialquilenos de la fórmula general (I)



(I)

representando

R^1 y/o $R^7 = R^2$ o $[\text{R}^4]_w-[\text{R}^5]_x-[\text{R}^6]_y-\text{R}^8$,

$R^2 = R^3$ o $\neq R^3$, unos radicales alquilo o radicales alquilenos iguales o diferentes con 1 hasta 24 átomos de carbono, o eventualmente unos radicales fenilo sustituidos con hasta 24 átomos de carbono,

R^4 = un radical divalente de la fórmula O, NH, NR^2 , S o un radical de la fórmula $(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_u$, siendo

u = de 1 a 200,

R^5 = unos radicales alquilo o radicales alquilenos iguales o diferentes con 1 hasta 24 átomos de carbono, o

$\text{C}_n\text{H}_{2n-f}\text{R}^2-\text{R}^4-\text{C}_m\text{H}_{2m-g}\text{R}^2$, siendo

f = de 0 a 12,

g = de 0 a 12,

n = de 1 a 18,

m = de 1 a 18,

$R^6 = O-(C_2H_{4-a}R_a^2O)_b(C_6H_{2c}O)_d$, siendo

a = de 0 a 3,

b = de 0 a 100,

c = de 2 a 12,

d = de 0 a 100,

y siendo la suma de (b + d) = de 1 a 200

y pudiendo ser arbitrario el orden de sucesión de los segmentos individuales de polioxialquileo $(C_2H_{4-a}R_a^2O)_b$ y $(C_6H_{2c}O)_d$ y comprendiendo éstos en particular unos copolímeros de bloques, así como unos polímeros estadísticos

así como sus combinaciones, o

$R^6 = O_e-C_hH_{2h}-C_iH_{2i-j}R_j^9$, siendo

e = 0 ó 1,

h = de 0 a 24,

i = de 0 a 24,

j = de 1 a 3,

y siendo la suma de (w + e) = de 0 a 1

y significando R^9 en cada caso un radical divalente de la fórmula O, un grupo hidroxilo, un radical de la fórmula C_hH_{2h} o un radical de la fórmula $C_kH_{2k-1}(OH)_1$, siendo

k = de 0 a 24 y

l = de 1 a 3, siendo

R^8 = un radical de hidrógeno o un radical orgánico monovalente, cuando y es igual 1, teniendo que estar presente por cada molécula por lo menos un radical de hidrógeno, o un grupo OH o un radical orgánico monovalente, cuando y = 0, teniendo que estar presente por cada molécula por lo menos un grupo OH, siendo

v = de 0 a 200,

w = 0 ó 1,

x = 0 ó 1,

y = 0 ó 1,

z = de 0 a 200

y siendo la suma de (w + x + y) = de 1 a 3

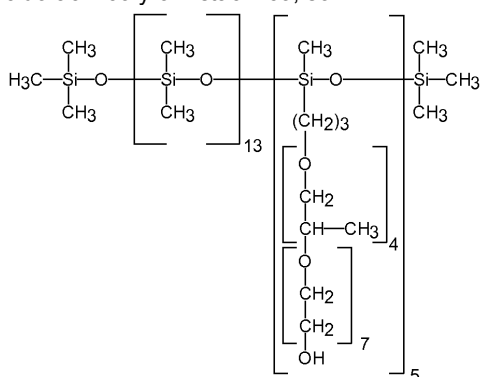
y cuando z es = 0, R^1 y/o R^7 es/son igual(es)

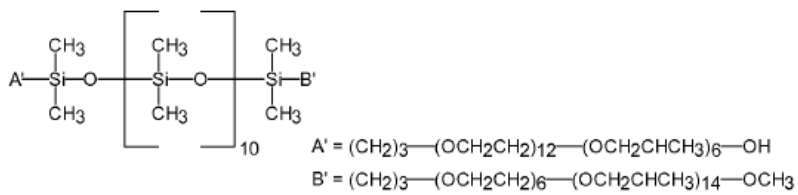
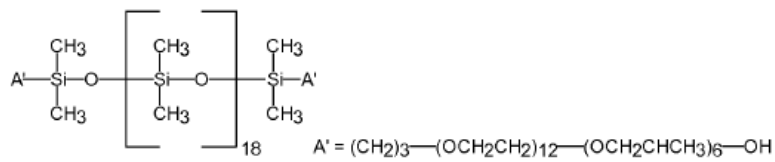
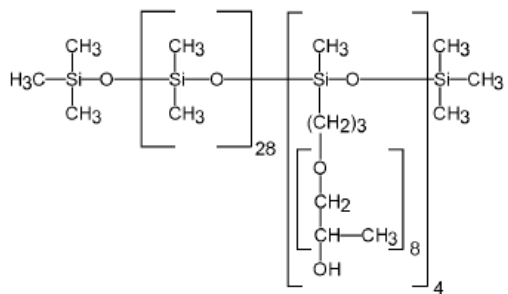
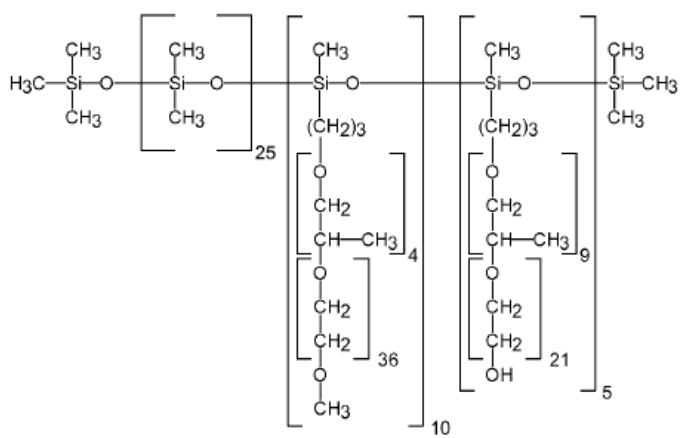
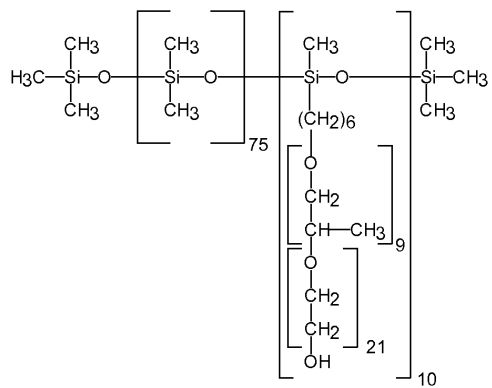
$[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$

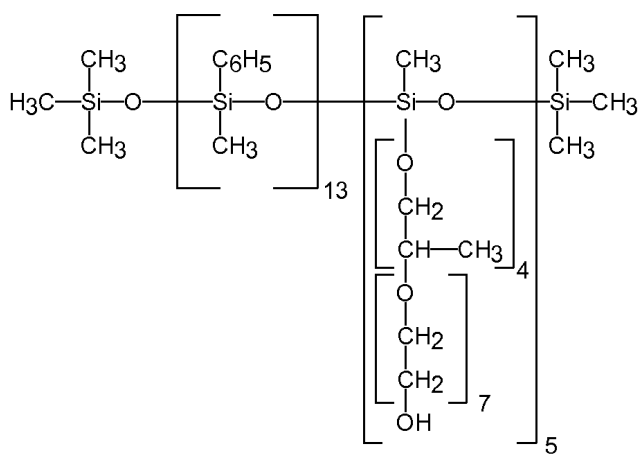
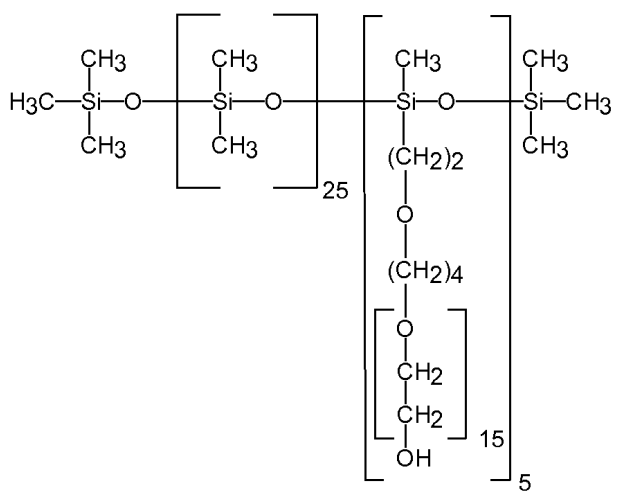
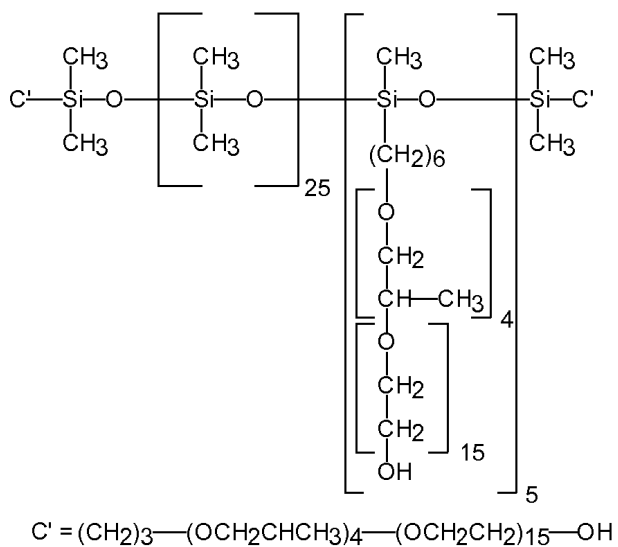
y cuando x = 0 entonces también w es = 0.

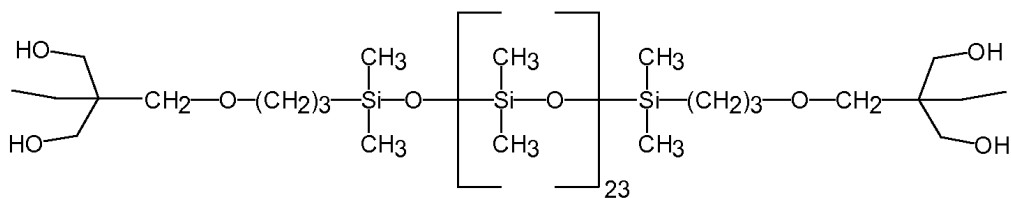
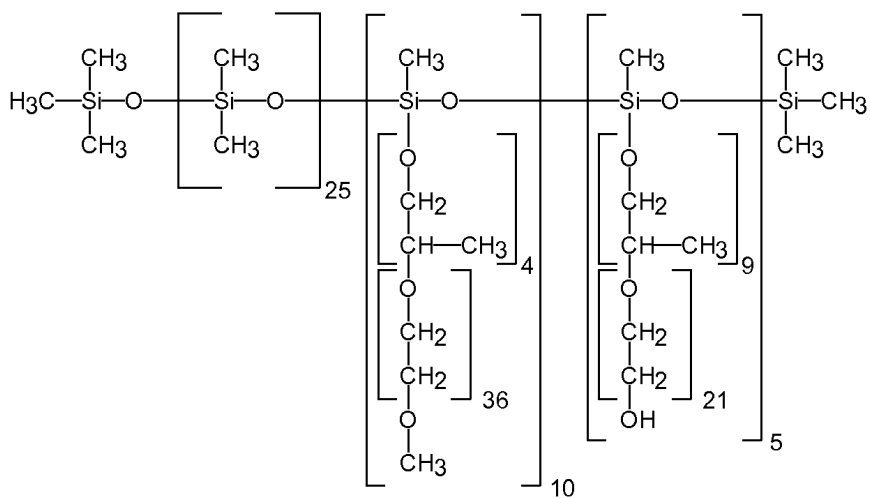
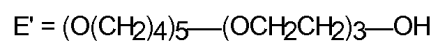
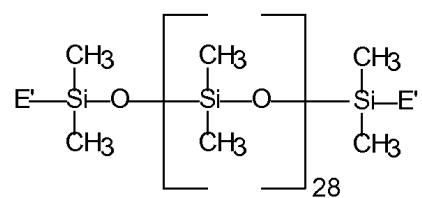
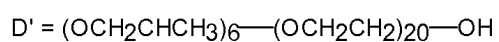
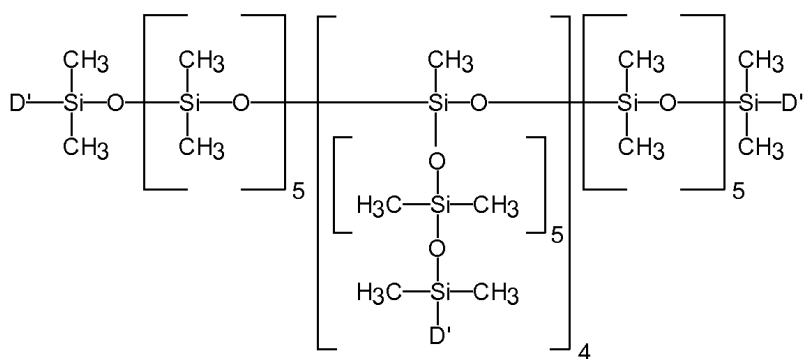
Para un experto en la especialidad resulta habitual el hecho de que los compuestos se presentan en forma de una mezcla con una distribución regulada en lo esencial por leyes estadísticas. En particular, los valores para los índices b, d, u, v y z representan por lo tanto unos valores medios.

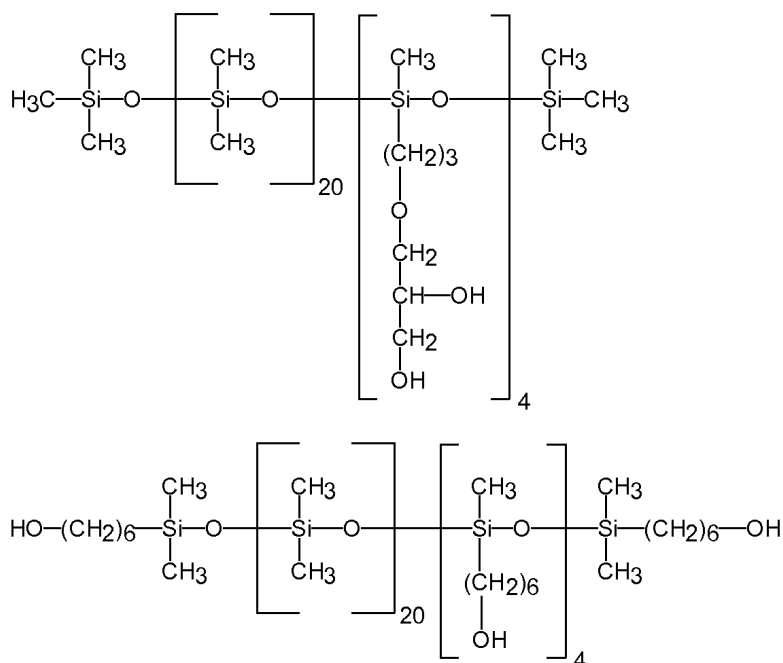
Ejemplos de unos derivados de siloxanos, que se pueden convertir químicamente conforme al invento mediante una esterificación o transesterificación catalizada enzimáticamente del ácido acrílico y/o metacrílico o de unos ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico, son:











- La esterificación o transesterificación enzimática del ácido acrílico y/o metacrílico o de unos ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico con los compuestos que se han mencionado más arriba a unas bajas temperaturas, en particular a 20 hasta 100 °C, de manera preferida a 40 hasta 70 °C, y en unas condiciones suaves, es ventajosa a causa del color más claro del producto, de la evitación de la formación de unos productos secundarios, que en otro caso pueden proceder por ejemplo de unos catalizadores químicos, de la eliminación no complicada del catalizador enzimático desde el producto y de la evitación de una polimerización catalizada por radicales, indeseada e incontrolada, de los compuestos de acrililo y/o metacrililo.
- Los derivados de siloxanos que tienen funciones de acrililo y/o metacrililo, que son obtenibles de esta manera, se distinguen por el hecho de que de un 5 a un 100 % de todos los grupos hidroxilo que estaban originalmente presentes son convertidos químicamente en un éster de ácido acrílico y/o metacrílico.
- La acrilación y/o la metacrilación transcurren óptimamente en unos altos rendimientos con unos ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico como moléculas donantes, en particular con el metacrilato y/o acrilato de metilo, etilo o butilo.
- Unas enzimas, que se pueden emplear preferiblemente como catalizadores son unas hidrolasas, en particular unas esterasas, lipasas y proteasas. Un ejemplo concreto de ellas es la Novozym® 435. Las enzimas se pueden emplear en una forma pura o en una forma inmovilizada sobre un soporte, sobre el cual ellas están unidas química- o físicamente. La cantidad del catalizador enzimático es, en particular, referida al siloxano modificado que se emplea, de 0,1 a 20 % en peso, de manera preferida de 1 a 10 % en peso. El período de tiempo de reacción depende de la cantidad utilizada y de la actividad del catalizador enzimático, y es por ejemplo de hasta 48 horas, de manera preferida de hasta 24 horas.
- Con el fin de poder llegar rápidamente a unos altos grados de conversión en unas sencillas condiciones de reacción, es ventajoso utilizar un exceso de por lo menos 10 % en peso del ácido acrílico o respectivamente del ácido metacrílico y/o de sus correspondientes ésteres (como donantes) en la mezcla de reacción.
- El sistema de producción se puede caracterizar o bien por medio de un reactor del tipo de un recipiente con sistema de agitación o de un reactor de lecho fijo. El reactor del tipo de un recipiente con sistema de agitación puede estar provisto de un dispositivo destinado a la separación por destilación del alcohol que se libera a partir del donante de ácido acrílico y/o metacrílico, o respectivamente del agua que se libera a partir del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.
- La reacción se lleva a cabo de manera preferida hasta que se haya alcanzado el deseado grado de conversión. Se prefiere una realización de la reacción con una simultánea destilación, puesto que la eliminación del agua de reacción o respectivamente del alcohol de reacción conduce a unos grados de conversión más altos en unos períodos de tiempo de reacción más cortos debido al desplazamiento del equilibrio de reacción.

Con el fin de alcanzar unos grados de conversión lo más altos que sean posibles, se ha de recomendar la eliminación del agua de reacción o respectivamente del alcohol de reacción.

- 5 Después de haber finalizado la conversión química, el catalizador enzimático se puede separar mediante unas medidas técnicas adecuadas, tales como una filtración o decantación, y eventualmente se puede emplear múltiples veces.

- 10 El reactor de lecho fijo está provisto de unas enzimas inmovilizadas, siendo bombeada la mezcla de reacción a través de la columna, que está rellena con un catalizador. Con una enzima inmovilizada sobre un soporte, también es posible llevar a cabo la reacción en un lecho fluidizado.

- 15 La mezcla de reacción se puede bombear de una manera continua a través de la columna, debiéndose controlar con la velocidad de flujo el período de tiempo de permanencia y por consiguiente el deseado grado de conversión. También es posible bombear la mezcla de reacción en circulación a través de la columna, pudiéndose separar por destilación en vacío al mismo tiempo el agua de reacción o respectivamente el alcohol de reacción.

- 20 También se pueden utilizar otros métodos para la eliminación del agua o respectivamente del alcohol de reacción, p.ej. una absorción o pervaporación.

- 25 Estos semigeles que han sido modificados con un silicona-politheracrilato-polisiloxano o un silicona-polithermetacrilato-polisiloxano son especialmente apropiados para el empleo en unos sistemas de agentes de revestimiento que se endurecen por rayos UV, puesto que el enlace doble en los polímeros puede ser reticulado también al realizar el endurecimiento.

- Los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento se pueden producir de acuerdo con diferentes procedimientos, en los cuales en cada caso la superficie del semigel se pone en contacto con por lo menos un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado.

- 30 En una forma de realización I del presente invento, el organopolisiloxano y un semigel que opcionalmente ha sido molido previamente se mezclan intensamente. La adición se efectúa de tal manera que se garantice una distribución homogénea a lo largo de todo el semigel. A continuación, la mezcla, preferiblemente, se seca, muele y eventualmente tamiza o clasifica.

- 35 En una forma de realización II del presente invento, un semigel secado con una humedad residual de $\leq 10\%$ se mezcla intensamente con el organopolisiloxano. La adición del organopolisiloxano se efectúa de tal manera, que se garantice una distribución homogénea a lo largo de todo el semigel. A continuación, la mezcla opcionalmente se muele y eventualmente tamiza o clasifica.

- 40 En una forma de realización III del presente invento, el semigel se muele y al mismo tiempo la superficie se modifica. Para esto, el polímero se transporta al recinto de molienda del molino de tal manera que se pueda ajustar la deseada relación de cubrimiento. A continuación, el producto opcionalmente se tamiza o clasifica y eventualmente se seca.

- 45 En el caso de las variantes de procedimiento I y II, de manera preferida un semigel se dispone previamente en un mezclador, el agente de modificación superficial se añade y se mezcla intensamente con el semigel. En lo que respecta al mezclador utilizado para esto no hay ninguna restricción particular. Se pueden utilizar por ejemplo unos mezcladores de Lödige o unos mezcladores de bamboleo.

- 50 La adición se efectúa de tal manera que se garantice una distribución homogénea a lo largo del semigel. Esto es posible p.ej. mediante una introducción por atomización o una inyección o una adición gota a gota o mediante otros métodos conocidos por un experto en la especialidad.

- 55 Es posible emplear un semigel secado así como también un semigel húmedo, es decir una torta de filtro. El contenido residual del semigel puede ser de 1 a 15 % en peso.

- 60 En las variantes de procedimiento I y II, el semigel es sometido de manera preferida a una molienda previa antes del proceso de revestimiento. Si se emplea un semigel secado, entonces éste es secado de manera preferida por medio de una desecación durante un corto período de tiempo. Como unos equipos de desecación especialmente apropiados se han acreditado unos aparatos secadores por atomización, unos aparatos secadores por molienda, unos aparatos secadores por corriente eléctrica o unos aparatos secadores por evaporación súbita. El contenido de humedad de los semigeles secados se sitúa de manera preferida en 1 hasta 15 %, de manera preferida en 2 hasta 10 % en peso, de manera especialmente preferida en 3 hasta 5 % en peso.

En una variante de procedimiento 3, la modificación superficial se efectúa en un dispositivo de molienda, siendo el semigel al mismo tiempo molido y modificado superficialmente y de manera muy especialmente preferida al mismo tiempo también secado. También en esta variante se puede emplear un semigel previamente molido, pero de manera preferida no se muele previamente.

Para la molienda previa en las variantes de procedimiento más arriba descritas son apropiados todos los tipos de molinos, pero se prefieren unos molinos mecánicos de martillos.

Para la molienda fina con el fin de proporcionar el producto final, que es necesaria para obtener el carácter finamente dividido del producto, que es necesario para el uso como un agente de mateado, se han acreditado como especialmente apropiados unos molinos de chorros de aire y de vapor. De manera especialmente preferida, la molienda fina se lleva a cabo en un molino de chorros opuestos en un lecho fluidizado.

Para la evitación de una fracción de granos con un tamaño excesivo o respectivamente de unas heterogeneidades, es conveniente separar las partículas que tienen un diámetro situado 50 μm , de manera preferida por encima de 30 μm , en particular por encima de 20 μm . Esto se puede efectuar, según sea la finura del agente de mateado, p.ej. mediante un correspondiente tamiz o una correspondiente disposición de clasificación, que también se puede haber integrado en el molino.

La modificación superficial se puede efectuar, tal como se ha descrito más arriba, antes, durante o después de una molienda o desecación. El agente de modificación superficial se puede añadir en este caso en una forma no diluida como una sustancia pura, o en una forma diluida como una emulsión acuosa. En este caso se añade de manera preferida de 0,2 a 12 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 10 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 2 a 8 % en peso y de manera particularmente preferida de 3 a 8 % en peso del organopolisiloxano, referido al semigel.

Los precursores de semigeles no modificados, que se emplean en el procedimiento conforme al invento, se pueden producir según unos procedimientos conocidos o se pueden adquirir comercialmente. Se prefieren especialmente los semigeles SD 500, SD 520, SD 530, SD 538, SD 540, SD 600, SD 640 y SD 690 de la entidad Beijing Aerospace Sai De Power Material Technical Company Ltd., Yuquan Road n° 16, Haidian District, Beijing (China) (China).

De manera preferida, como material de partida se utiliza un semigel, de manera especialmente preferida uno no modificado superficialmente con un organopolisiloxano, el cual tiene las siguientes propiedades físico-químicas:

- una superficie específica según BET de 200 a 400 m^2/g , de manera preferida de 210 a 350 m^2/g ,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,95 a 1,5 ml/g , de manera preferida de 1,0 a 1,4 ml/g ,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 1,2 a 1,8 ml/g , de manera preferida de 1,3 a 1,7 ml/g ,
- un máximo de poros situado en el intervalo de desde 10 a 50 nm hasta de 15 a 45 nm.

A partir de esto se establece que la etapa de modificación superficial puede ser integrada, por una parte, como una etapa adicional en unos procedimientos conocidos para la producción de semigeles, pero, por otra parte, se pueden adquirir también unos precursores de semigeles, que se pueden utilizar como un material de partida para una de las variantes de procedimiento I - III.

Como unos organosiloxanos modificadores de la superficie, en el procedimiento conforme al invento se emplean de manera preferida los poliorganosiloxanos o los poliorganosiloxanos modificados que ya se han descrito más arriba.

Los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento se utilizan de manera preferida como agentes de mateado en pinturas y barnices.

Por lo demás, los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento se pueden utilizar en todos los sectores de uso, en los que se emplean usualmente unos semigeles, tales como p.ej. como un componente de revestimientos de papeles, como un componente de unas formulaciones antiespumantes, como un agente reforzador en un caucho de silicona, o en unas formulaciones poliméricas, p.ej. como un agente antiapelmazante.

Los datos físicos/químicos de los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento son determinados con los siguientes métodos:

Determinación de la superficie específica según BET

La superficie específica según BET de los semigeles se determina apoyándose en la norma DIN ISO 9277 mediante el método de la adsorción de nitrógeno de acuerdo con Brunauer, Emmett y Teller (BET). El método se basa en los trabajos de S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).

- 5 Las mediciones se efectúan en el aparato Tristar 3000 (de la entidad Micromeritics). Las muestras que deben de ser investigadas son desgasificadas antes de la medición bajo un vacío ($p < 10^{-3}$ mbar) a 160 °C, hasta que la presión por encima de la muestra permanezca constante durante 30 minutos en el caso de un vacío cerrado.

Determinación del volumen de mesoporos

- 10 La determinación del volumen de mesoporos se efectúa según el método de acuerdo con Barret, Joyner y Halenda (BJH) y se basa en los trabajos de E. P. Barret, L. G. Joyner y P. H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., tomo 73, 373 (1951).

- 15 Las mediciones se efectúan en el aparato ASAP 2400 (de la entidad Micromeritics). Las muestras que deben de ser investigadas son desgasificadas antes de la medición bajo un vacío ($p < 10^{-3}$ mbar) a 200 °C, hasta que la presión por encima de la muestra permanezca constante durante 30 minutos en el caso de un vacío cerrado.

Determinación de la pérdida por desecación

- 20 La humedad o también la pérdida por desecación (TV) de unos semigeles se determina apoyándose en la norma ISO 787-2, después de una desecación durante 2 horas a 105 °C. Esta pérdida por desecación se compone predominantemente de la humedad del agua.

- 25 En un vaso de precipitados seco se pesan inicialmente con una exactitud de 0,1 mg en una báscula de precisión (Satorius LC621S) 10 g del semigel pulverulento (pesaje de entrada E). El vaso de precipitados se cubre con una lámina de aluminio, en la que se han perforado varios agujeros (con un Ø de 1 mm). El vaso de precipitados cubierto de esta manera se seca durante 2 h a 105 °C en una estufa de desecación. A continuación, el vaso de precipitados caliente se enfría en un aparato desecador por encima de un agente de desecación durante por lo menos una hora a la temperatura ambiente.

- 30 Para la determinación del pesaje de salida A, el vaso de precipitados se pesa con una exactitud de 0,1 mg en la báscula de precisión. Se determina la humedad (TV) en % de acuerdo con la ecuación

$$TV = (1 - A / E) * 100,$$

- 35 significando A = el pesaje de salida en g y E = el pesaje de entrada en g.

Determinación de la pérdida por calcinación

- 40 De acuerdo con este método se determina la pérdida por calcinación de unos semigeles apoyándose en la norma DIN EN ISO 3262-1 a 1.000 °C. A esta temperatura, se desprenden el agua combinada física y químicamente así como otros componentes volátiles. La humedad (TV) de la muestra investigada se determina de acuerdo con el método precedentemente descrito "Determinación de la pérdida por desecación" apoyándose en la norma DIN EN ISO 787-2.

- 45 0,5 g de un semigel se pesan inicialmente (pesaje de entrada E) con una exactitud de 0,1 mg en un crisol de porcelana tarado, que ha sido calcinado previamente. La muestra se calienta durante 2 h a 1.000 ± 50 °C en un horno de mufla. A continuación, el crisol de porcelana se enfría a la temperatura ambiente en un armario desecador con un gel de sílice como agente de desecación. El pesaje de salida A se determina gravimétricamente.

Se obtiene la pérdida por calcinación GV en % de acuerdo con

$$GV = (1 - A / F) * 100,$$

- 50 siendo F el pesaje de entrada corregido, referido a la sustancia secada en g y siendo calculado de acuerdo con la ecuación

$$F = E * (1 - TV / 100).$$

- 55 En los cálculos, A significa el pesaje de salida en g, E significa el pesaje de entrada en g y TV significa la pérdida por desecación en % en peso

Determinación del índice de DBP

- 60 La absorción de DBP [acrónimo del alemán "Dibutylphtalat" = ftalato de dibutilo] (índice de DBP), que constituye una medida de la capacidad de absorción del semigel, se determina apoyándose en la norma DIN 53601 tal como sigue:

12,50 g de un semigel pulverulento (con un contenido de humedad de 4 ± 2 %) se introducen en la cámara de una amasadora (número de artículo 279061) del absortometro de Brabender "E" (sin ninguna amortiguación del filtro de

salida del registrador del momento de torsión). Mediando una constante mezcladura (con una velocidad de rotación de las paletas del amasador de 125 rpm = revoluciones por minuto) se añade gota a gota el ftalato de dibutilo a la temperatura ambiente, a través del aparato "Dosimaten Brabender T 90/50", a la mezcla con una velocidad de 4 ml/min. La introducción y la mezcladura se efectúan con un consumo de fuerza solamente pequeño y se vigila con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual es indicado mediante una subida pronunciada del consumo de fuerza. En el caso de una indicación de 600 dígitos (un momento de torsión de 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto el amasador como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un mecanismo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.

La absorción de DBP se indica en g/100 g y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100g} + K$$

con DBP = absorción de DBP en g/100 g

V = consumo de DBP en ml

D = densidad del DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20 °C)

E = pesaje de entrada del semigel en g

K = valor de corrección de acuerdo con la Tabla 1 (tabla de corrección de la humedad) en g/100 g

La absorción de DBP es definida para un semigel anhidro secado. En el caso de la utilización de unos semigeles húmedos, el valor de corrección K debe de ser tomado en cuenta para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor puede ser determinado con ayuda de la Tabla 1, p.ej. un contenido de agua del semigel de 5,8 % significaría una adición de 33 g/100 g para la absorción de DBP. La humedad del semigel se determina de acuerdo con el método ya descrito "determinación de la pérdida por desecación".

Tabla 1: Tabla de corrección de la humedad para la absorción de ftalato de dibutilo - anhidro -

% de agua	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determinación del tamaño de partículas

El uso de la difracción de rayos X para la determinación de las distribuciones de tamaños de partículas de unos materiales sólidos pulverulentos se basa en el fenómeno de que unas partículas dispersan o respectivamente difractan en todas las direcciones la luz de un rayo láser monocromático, en dependencia de su tamaño, con diferentes patrones de intensidad. Cuanto más pequeño sea el diámetro de la partícula irradiada, tanto mayores son los ángulos de dispersión o respectivamente de difracción del rayo láser monocromático.

La preparación previa de la muestra y la medición se efectúan en el caso de unos dióxidos de silicio hidrófilos, con un agua VE (acrónimo del alemán "vollentsalzt", totalmente desalinizada) como líquido dispersante, y en el caso de unos dióxidos de silicio que no son suficientemente humectables con agua, con etanol puro. Antes del comienzo de la medición se deja que el aparato de medición de la difracción de rayos láser LS 230 (de la entidad Beckman Coulter; intervalo de medición: 0,04 - 2.000 µm) y el módulo del líquido (Small Volume Module Plus, 120 ml, de la entidad Beckman Coulter) alcancen y permanezcan a la temperatura de servicio durante 2 h, y el módulo se enjuaga tres veces con agua VE. Para la medición de unos ácidos silícicos de precipitación hidrófobos se lleva a cabo el proceso de enjuague con etanol puro.

En el programa lógico (software) del aparato de medición de la difracción de rayos láser LS 230 en un archivo .rfd se establecen los siguientes parámetros, que son relevantes para una evaluación de acuerdo con la teoría de Mie: índice de refracción del líquido dispersante B. I. $Real_{agua} = 1,332$ (1,359 para el etanol) índice de refracción del material sólido (material de muestra) $Real_{SiO_2} = 1,46$

Imaginario = 0,1
Factor de forma = 1

Por lo demás, se han de ajustar los siguientes parámetros que son relevantes para la medición de las partículas:

- 5 período de tiempo de medición = 60 s
número de las mediciones = 1
velocidad de la bomba = 75 %

- 10 La adición de la muestra se puede efectuar en dependencia de la calidad de esta muestra directamente como un material sólido pulverulento, con ayuda de una espátula, o en una forma suspendida, con ayuda de una pipeta de un sólo uso con una capacidad de 2 ml en el módulo de líquido (Small Volume Module Plus) del aparato. Si es que se ha alcanzado la concentración de la muestra que es necesaria para la medición (con un sombreado óptico óptimo), el software del aparato del aparato de medición de la difracción de rayos láser LS 230 avisa un "OK" (conforme).
- 15 Los dióxidos de silicio molidos son dispersados mediante un tratamiento con ultrasonidos durante 60 s por medio de un procesador de ultrasonidos Vibra Cell VCX 130 de la entidad Sonics con un convertidor de ultrasonidos CV 181 y una punta de ultrasonidos de 6 mm en el caso de una amplitud de 70 %, y una simultánea circulación por bombeo en el módulo de líquido. En el caso de unos dióxidos de silicio no molidos, el dispersamiento se efectúa sin ningún tratamiento por ultrasonidos mediante una circulación por bombeo durante 60 s en el módulo de líquido. La medición se efectúa a la temperatura ambiente. A partir de los datos en bruto, el software del aparato calcula la distribución de volúmenes de los tamaños de partículas y el valor de d_{50} (valor de la mediana) sobre la base de la teoría de Mie con ayuda de los parámetros ópticos establecidos previamente (en el archivo .rfd).
- 20

- 25 La norma ISO 13320 "Particle Size Analysis - Guide to Laser Diffraction Methods" (Análisis de tamaños de partículas - Una guía de métodos de difracción de rayos láser) describe detalladamente el método de la difracción de rayos láser para la determinación de las distribuciones de tamaños de partículas.

Determinación del contenido de carbono

- 30 La determinación del contenido de carbono en los semigeles se efectúa con el "C-mat 500" (de la entidad Ströhlein Instruments). Las muestras se atemperan a aprox. 1.350 °C y el carbono es oxidado por medio de una corriente de oxígeno para dar CO₂. El CO₂ se mide en una celda de infrarrojos.

- 35 En el caso de las mediciones se establece diferencia si el contenido de carbono es mayor o menor que 1 tanto por ciento. Si el contenido de carbono de las muestras homogéneas se sitúa por encima de 1 tanto por ciento, entonces se medirá en el intervalo "High" (alto) del aparato, si éste se sitúa por debajo de 1 tanto por ciento entonces se medirá en el intervalo "Low" (bajo).

- 40 En primer lugar se mide la muestra testigo. Para esto, sobre una navetilla de porcelana calcinada, que ha sido enfriada a la temperatura ambiente, se pesan inicialmente 0,14-0,18 g de la muestra testigo en una báscula analítica. Al accionar la tecla de comienzo se toma el peso, puesto que la báscula está acoplada con el "C-mat". La navetilla tiene que ser desplazada en el transcurso de 30 segundos hacia el centro del tubo de combustión. Después de haber finalizado la combustión, el valor de medición se transforma en impulsos y se evalúa por el ordenador. Se llevan a cabo por lo menos 3 determinaciones (según sea la coincidencia). Eventualmente, el factor del aparato tiene que ser ajustado de nuevas (acerca de más detalles véase el manual de instrucciones "C-mat 500", de la entidad Ströhlein Instruments). Este factor se calcula según la siguiente fórmula:
- 45

$$\text{factor} = \frac{\text{valor nominal}(\text{patrón}) * \text{pesaje de entrada}(\text{patrón}) \text{ en g} * 10^8}{\text{impulsos}}$$

- 50 A continuación, se miden las muestras de semigeles. El pesaje de entrada es de 0,04 - 0,05 g. La navetilla de porcelana se cubre con una tapa de porcelana. En el caso de unas desviaciones > 0,005 % se llevan a cabo más mediciones y se calcula el valor medio.

- 55 La manipulación del "C-mat 500" se deduce del manual de instrucciones de manipulación de la entidad Ströhlein Instruments.

El contenido de carbono se calcula como sigue y se indica en la unidad %:

- 60 $\text{Contenido de carbono} = (I * F * 10^{-8}) / E$

I = impulso
F = factor
E = pesaje de entrada en g

Determinación del espesor de capa

El valor reflectométrico de unos barnices mateados es influenciado, entre otros parámetros, por el espesor de capa del revestimiento. Por consiguiente, es necesario realizar el control exacto del espesor de la capa de barniz secada.

- 5 La siguiente prescripción de trabajo es válida solamente para la medición de unas películas de barniz de una sola capa sobre unos sustratos de vidrio. Antes de la realización de la medición se debe de calibrar la sonda del aparato de medición del espesor de capa por ultrasonidos (QuintSonic, de la entidad Elektro Physik) de acuerdo con el manual de instrucciones de manipulación del aparato. Después de la aplicación de una cantidad suficiente de un agente de acoplamiento sobre la superficie de medición de la sonda, esta sonda se coloca verticalmente sobre la superficie del revestimiento y se inicia la medición por presión sobre el sensor de la sonda. Después de un breve período de tiempo se indica el valor de medición. La sonda se retira desde la superficie de medición.

- 10 Se llevan a cabo por lo menos 5 mediciones en unos sitios de medición, que están distribuidos uniformemente sobre el objeto que debe de ser medido. Se ha de prestar atención a que los sitios de medición no tengan daños de ningún tipo, tales como cráteres, inclusiones, arañazos, burbujas de aire etc., o unos ensuciamientos.
- 15 A partir de los datos de medición determinados se ha de establecer un valor medio y hay que redondearlo con una exactitud de 1 μm .

Determinación del valor reflectométrico a 65° y 85°

- 20 El influjo sobre la capacidad de reflexión mediante una asperización deliberada de las superficies de las películas de barniz es la propiedad sobresaliente de unos agentes de mateado que están constituidos sobre la base de SiO_2 . El valor reflectométrico es por consiguiente un criterio importante para la caracterización de unas películas de barnices mateadas.
- 25 Una premisa para la medición consiste en que las superficies de las películas de barniz que sean aplanadas, que estén limpias y se hayan endurecido.

- La medición se ha de llevar a cabo en por lo menos 3 sitios representativos de la muestra mediante un reflectómetro con una geometría de medición de acuerdo con la norma DIN 67530 (p.ej. el aparato Haze-gloss, de BYK-Instruments). Si se obtienen unas desviaciones demasiado grandes de las mediciones individuales, entonces por regla general se debería efectuar una nueva medición en unos sitios representativos, o se debería aumentar el número de las mediciones individuales a > 3 . En el aparato BYK haze-gloss se indica en la pantalla de presentación visual la desviación típica de las mediciones. Si la desviación típica s es $> 0,5$, entonces se ha de recomendar la realización de las medidas técnicas más arriba mencionadas. El valor medio se ha de indicar con una exactitud de un decimal.

- 35 En el caso de la caracterización de unas superficies de las películas de barniz mateadas se ha acreditado realizar la medición con la geometría de medición a 60° y 85°. En una desviación desde la norma DIN 67530 se determinan por lo tanto los valores reflectométricos de unas superficies de películas de barniz mateadas con las dos geometrías de medición.

40

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos deben explicar el invento con mayor detalle sin limitar su extensión.

Ejemplo 1

- 45 El semigel SD 500 de la entidad Beijing Aerospace Sai De Power Material Technical Company Ltd., Yuquan Road n° 16, Haidian District, Beijing (China) con los siguientes datos físico-químicos de acuerdo con la Tabla 2 se muele mediante un molino de chorros AFG 50 de la entidad Alpine tal como sigue y al mismo tiempo se reviste con una suspensión que se compone de 50 % en peso del organopolisiloxano TegoRad 2300 y de 50 % en peso de etanol:

- 50 Número de revoluciones del clasificador: 15.000 rpm
 Aire de clasificación: 30 Nm^3/h ($\text{Nm}^3 = \text{m}^3$ en condiciones normales de presión y temperatura)
 Presión de molienda: 4 bares
 Ventilador PID: 51 %
 Aire total: 82 Nm^3/h
 Caudal de paso: 0,57 $\text{kg}_{\text{SiO}_2}/\text{h}$
 55 Duración de la molienda: 80 min

El producto se seca a continuación durante 2,5 h a 80 °C en un armario de desecación.

- 60 La adición de la suspensión del TegoRad 2300 se efectúa de tal manera que al final se obtenga un semigel modificado superficialmente con las propiedades físico-químicas que se han indicado en la Tabla 2.

Ejemplo 2

El semigel SD 600 de la entidad Beijing Aerospace Sai De Power Material Technical Company Ltd., Yuquan Road n° 16, Haidian District, Beijing (China) con los datos físico-químicos indicados en la Tabla 2 se muele mediante un molino de chorros AFG 50 de la entidad Alpine tal como sigue y al mismo tiempo se reviste con una suspensión que se compone de 50 % en peso del organopolisiloxano TegoRad 2300 y de 50 % en peso de etanol:

Número de revoluciones del clasificador: 15.000 rpm

Aire de clasificación: 30 Nm³/h

Presión de molienda: 4 bares

Ventilador PID: 51 %

Aire total: 79 Nm³/h

Caudal de paso: 0,75 kg_{SiO₂}/h

Duración de la molienda: 80 min

El producto se seca a continuación durante 2,5 h a 80 °C en una estufa de desecación.

La adición de la suspensión del TegoRad 2300 se efectúa de tal manera que al final se obtenga un semigel modificado superficialmente con las propiedades físico-químicas que se han indicado en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades físico-químicas de los eductos y productos de los Ejemplos 1 y 2

Parámetros	Unidad	Ejemplo 1 material de partida	Ejemplo 1 después del revestimiento	Ejemplo 2 material de partida	Ejemplo 2 después del revestimiento
Superficie específica según BET (en múltiples puntos)	m ² /g	264	243	286	206
DBP (anhidro)	g/(100 g)	ND	242	ND	255
Contenido de C	% en peso	ND	2	ND	1,8
Humedad	% en peso	ND	2,1	ND	2,5
Volumen total de poros	m ³ /g	1,642	1,585	1,708	1,409
Volumen de mesoporos, para unos diámetros de 2 - 50 nm	m ³ /g	1,477	1,447	1,401	1,105
Volumen de mesoporos, para unos diámetros de 2 - 30 nm	m ³ /g	1,236	1,203	1,116	0,713
Valor máximo de la función de distribución de los tamaños del volumen de poros	nm	24,8	26,1	23,9	27,4
Diámetro de las partículas d10	µm	13,73	4,35	17,58	3,43
Diámetro de las partículas d50	µm	83,79	7,21	113,6	5,87
Diámetro de las partículas d90	µm	193,6	10,58	234,8	9,58
Span (tramo)		2,15	0,86	1,91	1,047

ND = No determinado

Ejemplo comparativo 1

En el Ejemplo comparativo 1, el ácido silícico de precipitación ACEMAT[®] HK 400 de la entidad Evonik Degussa GmbH se cubrió con 8 por ciento en masa de TegoRad[®] 2300.

Ejemplo 4:**Ensayo de las propiedades técnicas de barnices de los semigeles conformes al invento en un barniz de color negro**

Como barniz de color negro se utilizó el Duplex D 1326 de la entidad DuPont, (fabricante Herberts Austria GmbH). Se incorporaron en cada caso 5,5 g del agente de mateado. 1

Se determinan los valores reflectométricos a 60° y 85° apoyándose en las normas DIN 67530, ISO 2813 o TM 523-78 y se calcula el Sheen (= valor reflectométrico a 85° - valor reflectométrico a 60°) (véase la Tabla 3). El Sheen permite realizar una afirmación acerca del efecto de mateado de una superficie a diferentes ángulos de observación. Un Sheen más bajo significa que bajo todos los ángulos de observación de una superficie, ésta tiene un aspecto mate.

Tabla 3: Barniz de color negro

SiO ₂ del Ejemplo	Pesaje de entrada	Espesor de capa	Valor reflectométrico a 60°	Valor reflectométrico a 85°	Sheen
	[g]	[μm]	[%]	[%]	[%]
1	5,5	26 - 30	21,6	64,1	29,3
2	5,5	26 - 30	23,4	74,4	29,7
V 2	5,5	26 - 30	21,1	80,5	59,4

Los datos que aparecen en la Tabla 3 muestran que la eficiencia de mateado de los semigeles que han sido modificados superficialmente conformes al invento, en comparación con un ácido silícico de precipitación que había sido tratado con el mismo agente de modificación superficial y comercializado como un agente de mateado, se ha mejorado manifiestamente en particular en lo que respecta al índice de brillo a 85°. Los barnices mateados con los agentes de mateado conformes al invento tienen un aspecto uniformemente mate desde todos los ángulos de observación, lo que es confirmado por el Sheen, que se ha mejorado en aproximadamente 50 %.

REIVINDICACIONES

1. Un semigel modificado superficialmente, siendo el semigel un dióxido de silicio amorfo, caracterizado por que

por lo menos algunas partes de la superficie del semigel han sido modificadas con por lo menos un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado, y tienen

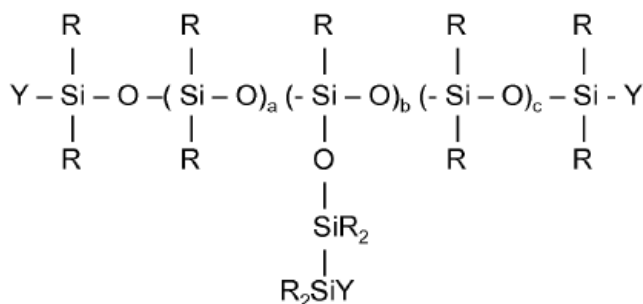
- una superficie específica según BET de 200 a 400 m²/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,7 a 1,5 ml/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 0,9 a 1,8 ml/g,
- un máximo de poros situado en el intervalo de 10 a 50 nm.

2. Un semigel modificado superficialmente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que tiene

- una superficie específica según BET de 200 a 350 m²/g, de manera preferida de 200 a 300 m²/g
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,95 a 1,4 ml/g, de manera preferida de 1,0 a 1,3 ml/g,
- un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 1,0 a 1,7 ml/g, de manera preferida de 1,1 a 1,6 ml/g,
- un máximo de poros situado en el intervalo de 15 a 45 nm, de manera preferida de 15 a 40 nm y de manera muy especialmente preferida de 20 a 35 nm.

3. Un semigel modificado superficialmente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que

la superficie del semigel está cubierta con un poliorganosiloxano que tiene la siguiente estructura general

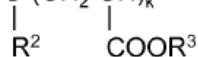


siendo

Y = -OH, -OR ó

Y = H₅C₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- ó

Y = R₂C=C-(CH₂-CH)_k-



R = -alquilo en particular metilo o etilo,

R² = alquilo o H,

R³ = alquilo,

R⁴ = H o alquilo,

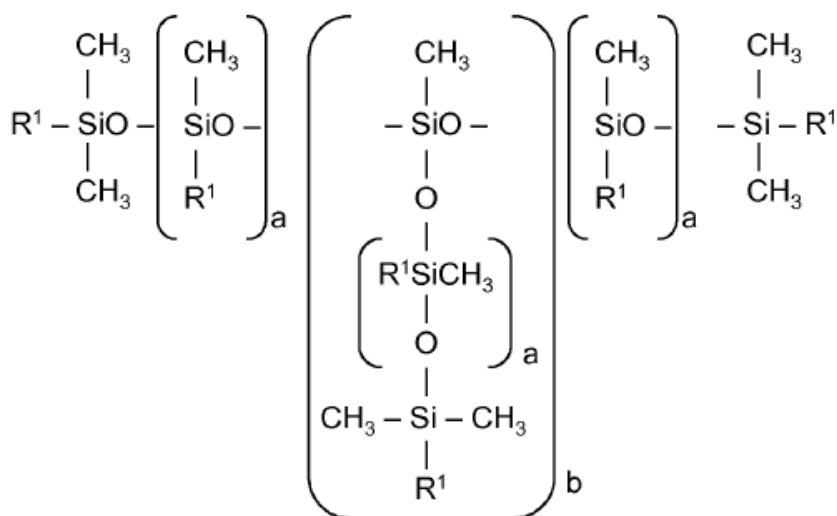
a = 0 - 100, b = 0 - 100, c = 0 - 100, d = 0 - 100,

siendo la suma de a + b + c + d igual a o distinta de 0

m = 0 - 100 y k = 0 - 100.

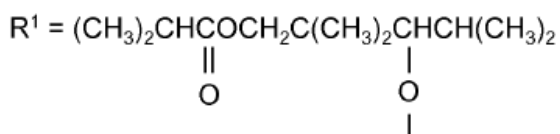
4. Un semigel modificado superficialmente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que

la superficie del semigel está cubierta con un poliorganosiloxano que tiene la siguiente estructura general:

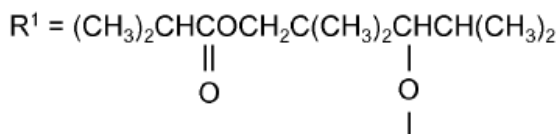


siendo

R₁ = un radical metilo o

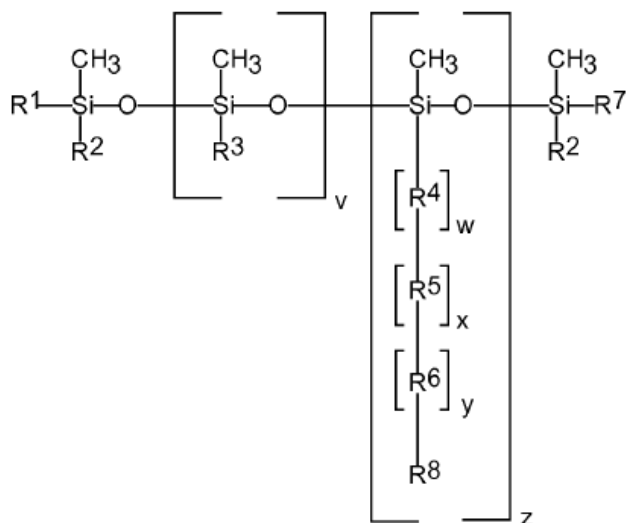


5 y/o



y la suma de las unidades a es = de 0 a 100, la suma de las unidades b es = de 0 a 15, siendo la relación de los radicales metilo a los radicales alcoxi menor que 50 : 1 en el caso de los radicales R¹ y b es > 1, cuando a es = 0 y a es > 5, cuando b es = 0.

- 10 5. Un semigel modificado superficialmente de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que
- 15 la superficie de un semigel se había revestido con un polímero de silicona y un poli(theracrilato) o con un polímero de silicona y un poli(thermetacrilato), de manera preferida con un éster de ácido acrílico y/o un éster de ácido metacrílico de unos siloxanos que tienen funciones hidroxi y/o de unos siloxanos que están modificados con un polialquileno, de manera especialmente preferida unos organosiloxanos, que se obtienen mediante una esterificación o transesterificación del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico o de unos ésteres del ácido acrílico y/o
- 20 unos ésteres del ácido metacrílico en presencia de una enzima, que cataliza a la esterificación o transesterificación con unos derivados de siloxano que tienen funciones hidroxi y/o modificados con un poli(oxialquileno) de la fórmula general (I)



(I)

representando

 R^1 y/o $R^7 = R^2$ ó $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$, $R^2 = R^3$ o $\neq R^3$ unos radicales alquilo o radicales alquilenos iguales o diferentes con 1 hasta 24 átomos de C o unos radicales fenilo eventualmente sustituidos con hasta 24 átomos de carbono, R^4 = un radical divalente de la fórmula O, NH, NR^2 , S o un radical de la fórmula $(OSi(CH_3)_2)_u$, siendo

u = de 1 a 200,

 R^5 = unos radicales alquilo iguales o diferentes o unos radicales alquilenos con 1 hasta 24 átomos de carbono, o $C_nH_{2n-f}R^2_f-R^4-C_mH_{2m-g}R^2_g$, siendo

f = de 0 a 12,

g = de 0 a 12,

n = de 1 a 18,

m = de 1 a 18,

 $R^6 = O-(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b(C_6H_{2c}O)_d$, siendo

a = de 0 a 3,

b = de 0 a 100,

c = de 2 a 12,

d = de 0 a 100,

siendo la suma de (b + d) = de 1 a 200

y pudiendo ser arbitrario el orden de sucesión de los segmentos individuales de polioxialquilenos $(C_2H_{4-a}R^2_aO)_b$ y $(C_6H_{2c}O)_d$, y comprendiendo en particular unos copolímeros de bloques, tales como unos polímeros estadísticos así como sus combinaciones, o $R^6 = O_e-C_hH_{2h}-C_iH_{2i}R^9_j$, siendo

e = 0 ó 1,

h = de 0 a 24,

i = de 0 a 24,

j = de 1 a 3,

siendo la suma de (w + e) = de 0 a 1

y R^9 significa en cada caso un radical divalente de la fórmula O, un grupo hidroxilo, un radical de la fórmula C_hH_{2h} o un radical de la fórmula $C_kH_{2k-1}(OH)_1$, siendo

k = de 0 a 24 y

l = de 1 a 3,

 R^8 = un radical de hidrógeno o un radical orgánico monovalente, cuando y es igual a 1, teniendo que estar presente por cada molécula por lo menos un radical de hidrógeno, o un grupo OH o un radical orgánico monovalente, cuando

y = 0, estando presente por cada molécula por lo menos un grupo OH, siendo

v = de 0 a 200,

w = 0 ó 1,

x = 0 ó 1,

y = 0 ó 1,

z = de 0 a 200

y siendo la suma (w + x + y) = de 1 a 3

y si z = 0, entonces R^1 y/o R^7 son iguales a $[R^4]_w-[R^5]_x-[R^6]_y-R^8$

y si x = 0 entonces w es también = 0.

6. Un procedimiento para la producción de un semigel modificado superficialmente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que
- 5 la superficie de un semigel es puesta en contacto con por lo menos un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado, de manera preferida con un organopolisiloxano y/o con por lo menos un organopolisiloxano modificado de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 hasta 5.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que
- 10 la modificación superficial se efectúa antes de y/o después de y/o al mismo tiempo que una molienda, utilizándose de manera preferida un molino de chorros de aire o de vapor o un molino de chorros opuestos de lecho fluidizado.
8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que
- 15 el organopolisiloxano se añade en forma no diluida como una sustancia pura o en forma diluida como una emulsión acuosa.
9. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 hasta 8, caracterizado por que
- 20 como material de partida se utiliza un semigel con las siguientes propiedades físico-químicas:
- una superficie específica según BET de 200 a 400 m²/g, de manera preferida de 210 a 350 m²/g,
 - un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 30 nm, de 0,95 a 1,5 ml/g,

25 de manera preferida de 1,0 a 1,4 ml/g,

 - un volumen de mesoporos, para unos poros con un diámetro de 2 - 50 nm, de 1,2 a 1,8 ml/g,

de manera preferida de 1,3 a 1,7 ml/g,

 - un máximo de poros situado en el intervalo de desde 10 a 50 nm hasta de 15 a 45 nm.
10. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 hasta 9, caracterizado por que
- 30 el semigel se mezcla con 0,2 hasta 12 % en peso, de manera especialmente preferida con 1 hasta 10 % en peso, de manera muy especialmente preferida con 2 hasta 8 % en peso y de manera particularmente preferida con 3 hasta 8 % en peso del organopolisiloxano o del organopolisiloxano modificado, referido al semigel.
11. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 hasta 10, caracterizado por que
- 35 el semigel modificado superficialmente se seca, de manera preferida mediante unos aparatos secadores por atomización o unos aparatos secadores por molienda, o unos aparatos secadores por corriente eléctrica o unos aparatos secadores por evaporación súbita.
12. Una utilización de un semigel que ha sido modificado superficialmente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5 o que se ha producido de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 hasta 11 como un agente de mateado en pinturas y barnices, como un componente de unos revestimientos de papeles, como una
- 45 formulación de agentes antiespumantes, como un agente reforzador en un caucho de silicona y/o en unos usos en materiales sintéticos como un agente antiapelmazante.
13. Una formulación de barniz, que contiene un semigel que ha sido modificado superficialmente de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 5 o que se ha producido de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 hasta 11.
- 50