

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 098**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2008 PCT/EP2008/058416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09015969**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2008 E 08774566 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2171000**

54 Título: **Sílices modificadas en superficie, preparadas por vía pirógena**

30 Prioridad:

30.07.2007 DE 102007035955

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

05.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEYER, JÜRGEN;
 SCHOLZ, MARIO y
 SCHUMACHER, KAI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 622 098 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

Sílices modificadas en superficie, preparadas por vía pirógena

La invención se refiere a sílices modificadas en superficie, preparadas por vía pirógena, a un procedimiento para su preparación y a su uso.

5 Es conocida la preparación de sílices pirógenas modificadas en superficie (ahumadas) a partir de sílices preparadas por vía pirógena por modificación de la superficie. Sílices preparadas de esta forma encuentran uso en muchos campos de aplicación: p. ej., para controlar la reología de sistemas líquidos, en resinas y para su uso en adhesivos. En estas aplicaciones, se concede gran importancia no sólo al efecto espesante, sino también a la facilidad de incorporación en el sistema líquido.

10 El documento EP 1 431 245 A1 sugiere el uso de una sílice con una superficie específica según BET entre 80-450 m²/g, en particular una superficie específica según BET de 264 m²/g, para la modificación en superficie con, p. ej., polidimetilsiloxano con el fin de mejorar la facilidad de incorporación en sistemas de barniz (líquidos) y para disminuir el efecto espesante manteniendo los sistemas de barniz más fluidos.

15 El documento US 2004/0131527 A1, p. ej., enseña la elección de una sílice preparada por vía pirógena con una superficie específica según BET de 25 a 500 m²/g, p. ej., con una superficie específica según BET de 200 m²/g, y el tratamiento de la sílice con un organosilano tal como polidimetilsiloxano, con el fin de mejorar la facilidad de incorporación en sistemas líquidos, al tiempo que se mantiene el efecto espesante.

Las sílices pirogénicas, modificadas en superficie, conocidas tienen la desventaja de que su facilidad de incorporación en sistemas líquidos no es satisfactoria.

20 El objeto era, por lo tanto, preparar sílices pirogénicas, modificadas en superficie, que poseen una facilidad mejorada de incorporación en sistemas líquidos sin detrimento de otras propiedades importantes tales como el efecto espesante.

25 La invención proporciona sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, que se caracteriza porque se mejora su facilidad de incorporación en sistemas líquidos sin perjuicio del efecto espesante, que puede obtenerse debido a que una sílice preparada por vía pirógena, que está en forma de agregados de partículas primarias y posee una superficie específica según BET de 150 ± 15 m²/g, teniendo los agregados una superficie media de 12000 - 20000 nm², un diámetro del círculo equivalente (ECD) medio de 90 - 120 nm y una circunferencia media de 1150 - 1700 nm, está modificada en superficie con polidimetilsiloxano.

30 La invención proporciona, además, un procedimiento para la preparación de la sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, que se caracteriza porque la sílice preparada por vía pirógena, que está en forma de agregados de partículas primarias y posee una superficie específica según BET de 150 ± 15 m²/g, teniendo los agregados una superficie media de 12000 - 20000 nm², un diámetro del círculo equivalente (ECD) medio de 90 - 120 nm y una circunferencia media de 1150 - 1700 nm, se modifica en superficie con polidimetilsiloxano.

35 La sílice preparada por vía pirógena utilizada como material de partida se conoce a partir del documento EP 1 681 266 A2.

La modificación en superficie se puede lograr mediante la pulverización de la sílice con agua y posteriormente con el modificador de superficie. La pulverización puede tener lugar también en el orden opuesto. El agua utilizada puede haber sido acidificada con un ácido, ácido clorhídrico, por ejemplo, a un pH de 7 a 1. Si se emplean dos o más modificadores de superficie, éstos se pueden aplicar juntos o por separado, en sucesión o como una mezcla.

40 El modificador o los modificadores de superficie pueden haber sido disueltos en disolventes adecuados. El final de la pulverización puede ser seguido de mezclado durante 5 a 30 minutos más.

Posteriormente, la mezcla se trata térmicamente a una temperatura de 20 a 400°C a lo largo de un período de 0,1 a 6 h. El tratamiento térmico puede tener lugar bajo un gas inerte tal como nitrógeno, por ejemplo.

Un método alternativo de modificación de la superficie de las sílices se puede lograr mediante el tratamiento de las sílices con el modificador de superficie en forma de vapor y, a continuación, tratando térmicamente la mezcla a una temperatura de 50 a 800°C a lo largo de un período de 0,1 a 6 h. El tratamiento térmico puede tener lugar bajo un gas inerte tal como nitrógeno, por ejemplo.

- 5 El tratamiento de la temperatura también puede tener lugar a lo largo de un número de etapas a diferentes temperaturas.

El modificador o los modificadores de superficie se pueden aplicar utilizando boquillas de un solo fluido, de dos fluidos o de ultrasonido.

- 10 La modificación de la superficie puede llevarse a cabo en mezcladores caldeables y secadores con instalaciones de pulverización, de forma continua o discontinua. Un aparato adecuado puede ser, por ejemplo, el siguiente: mezcladores de reja de arado, secadores de placas, secadores de lecho fluidizado o secadores de lecho fluido.

Como modificador de la superficie se utiliza polidimetilsiloxano.

La sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena de la invención se puede utilizar como una carga para resinas.

- 15 La invención proporciona, además, resinas que comprenden la sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena de la invención.

La invención presenta las siguientes ventajas: mayor facilidad de incorporación en sistemas líquidos sin perjuicio del efecto espesante.

Ejemplos

- 20 Preparación de la sílice comparativa

2 kg de sílice 11 (Tabla 4 del documento EP 1681266) se cargaron en un mezclador y, con mezcladura, se pulverizaron con 0,42 kg de aceite Rhodorsil 47 V 100 (polidimetilsiloxano) por medio de una boquilla de dos fluidos. Después del final de la pulverización, la mezcladura se continuó durante 15 minutos y la mezcla de reacción se calentó posteriormente en una atmósfera de nitrógeno.

- 25 Preparación de las sílices de la invención – Ejemplo

2 kg de sílice 1 (Tabla 4 del documento EP 1 681266) se cargaron en un mezclador y, con mezcladura, se pulverizaron con 0,42 kg de aceite Rhodorsil 47 V 100 (polidimetilsiloxano) por medio de una boquilla de dos fluidos. Después del final de la pulverización, la mezcladura se continuó durante 15 minutos y la mezcla de reacción se calentó posteriormente en una atmósfera de nitrógeno.

- 30 Datos fisico-químicos

Designación	Densidad compactada [g/l]	Pérdida por secado [%]	Pérdida por ignición [%]	pH	contenido de C [%]	Superficie específica según BET [m ² /g]
Sílice comparativa	67	0,1	4,4	5,8	4,6	95
Sílice de la invención	65	0,1	4,4	5,7	4,6	94

Determinación de las características de incorporación

Las características de incorporación se determinaron midiendo el tiempo requerido para que la sílice se homogeneizara en una resina.

Esto se realiza pesando 100 g de Palatal A 410 en un vaso de precipitados de 350 ml y calentándolo a 25°C en un baño de agua.

El vaso de precipitados se introduce en la pieza de inserción de aluminio del dispositivo de montaje del disolventor (Dispermat de Getzmann).

- 5 El agitador (diámetro del disco 30 mm) se sumerge a su profundidad objetivo de $t = 10$ mm por encima de la base del vaso de precipitados y se conecta a una velocidad n de 500 min^{-1} .

3 g de sílice se colocan de manera uniforme sobre la superficie de la resina, y se pulsa el cronómetro.

Se realiza una medición del tiempo requerido para que la sílice se homogeneice.

- 10 El tiempo transcurrido se traslada a un sistema de calificación de la escuela (grado 1 - grado 5). El Grado 1 corresponde a una incorporación muy buena (rápida). El Grado 5 corresponde a una incorporación muy deficiente (lenta).

Determinación del efecto espesante en una resina epoxídica

201,92 g (92,15%) de Renalm M1 y 8,08 g (3,85%) de sílice se pesan en un vaso de precipitados de PE de 350 ml.

- 15 El disco disolventor (diámetro del disco: $d = 50$ mm) se sumerge hasta el punto medio del vaso de precipitados y la muestra se homogeneiza a 1000 rpm.

En este caso, el vaso de precipitados se sella con la tapa perforada con el fin de evitar que la sílice escape en forma de polvo.

- 20 Tan pronto como la sílice se ha incorporado por completo, el disco se sumerge a una profundidad de 10 mm por encima de la base del vaso de precipitados. La dispersión se lleva a cabo durante 3 minutos a una velocidad de 3000 rpm. Durante este tiempo, el aire se elimina en vacío.

La muestra dispersada se transfiere a un frasco de vidrio de 250 ml.

La muestra se almacena en un baño de agua a 25°C durante 90 minutos.

Después de 90 minutos la muestra se agita con una espátula durante 1 minuto. Posteriormente, la viscosidad de la muestra se determina utilizando un Brookfield DV III.

- 25 Para este fin, el husillo del reómetro Brookfield se sumerge hasta la marca definida. La medición se lleva a cabo como sigue:

5 rpm - valor leído después de 60 segundos
50 rpm - valor leído después de 30 segundos.

Los valores de lectura son las viscosidades $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ a las rpm respectivas.

- 30 Características de incorporación y efecto espesante – resultados

Designación	Incorporación (grado)	Espesamiento a 5 rpm $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$	Espesamiento a 50 rpm $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
Sílice comparativa	4	70 000	15 760
Sílice de la invención	1	70 600	15 360

Es claramente evidente que la sílice de la invención exhibe características de incorporación mucho mejores. Esto significa que se incorpora más rápidamente que la sílice comparativa, a pesar del hecho de que no sólo el efecto espesante, sino también los demás datos físico-químicos son comparables.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, con una facilidad mejorada de incorporación en sistemas líquidos, que puede obtenerse debido a que una sílice preparada por vía pirógena, que está en forma de agregados de partículas primarias y posee una superficie específica según BET de $150 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, teniendo los agregados una superficie media de 12000 a 20000 nm^2 , un diámetro del círculo equivalente (ECD) medio de 90 a 120 nm y una circunferencia media de 1150 a 1700 nm, se trata con polidimetilsiloxano como un modificador de la superficie.
- 10 2. Procedimiento para preparar la sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la sílice preparada por vía pirógena, que está en forma de agregados de partículas primarias y posee una superficie específica según BET de $150 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, teniendo los agregados una superficie media de 12000 - 20000 nm^2 , un diámetro del círculo equivalente (ECD) medio de 90 - 120 nm y una circunferencia media de 1150 a 1700 nm, se trata con polidimetilsiloxano como un modificador de la superficie.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la sílice se pulveriza con agua y posteriormente con el modificador de la superficie.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que la sílice se trata con el modificador de la superficie en forma de vapor y posteriormente la mezcla se trata térmicamente a una temperatura de 50 a 800°C a lo largo de un periodo de 0,1 a 6 h.
- 20 5. Uso de la sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, según se define en la reivindicación 1, para espesar sistemas líquidos.
6. Uso de la sílice modificada en superficie, preparada por vía pirógena, según se define en la reivindicación 1, para espesar resinas.