

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 759**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/30** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 9/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2008 E 08160711 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2145928**

54 Título: **Dispersión de partículas de dióxido de silicio hidrofobizadas y granulado de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.11.2017**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
RELLINGHAUSER STRASSE 1-11  
45128 ESSEN, DE**

72 Inventor/es:

**LORTZ, WOLFGANG;  
PERLET, GABRIELE;  
DIENER, UWE y  
REITZ, SASCHA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 644 759 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

Dispersión de partículas de dióxido de silicio hidrofobizadas y granulado de la misma

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de una dispersión de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente en un disolvente orgánico, así como a la propia dispersión obtenible a través del procedimiento. La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de un granulado partiendo de la dispersión, así como al propio granulado.

10 Las partículas de dióxido de silicio como componente de formulaciones de esmalte son conocidas ya desde hace tiempo. La atención principal de la investigación actual se sitúa en la puesta a disposición de formulaciones de esmalte, que presentan en especial una medida elevada de transparencia y resistencia a arañazos, con buena elaborabilidad y estabilidad al almacenaje.

En el documento EP-A-943664 se da a conocer un agente aglutinante de esmalte que contiene nanopartículas, transparente, que se obtiene mediante dispersión de chorro de tobera de partículas nanoescalares en el agente aglutinante. Como partículas nanoescalares se emplean, por ejemplo, partículas de dióxido de silicio hidrofobizada, producidas por vía pirógena.

15 Por el contrario, en el documento EP-A-1923412 se indica que el procedimiento dado a conocer en el documento EP-A-943664 no permite una dispersión suficiente de partículas de dióxido de silicio empleadas hidrofobizadas, producidas por vía pirógena, y por lo tanto se producen turbideces en el agente aglutinante de esmalte.

20 Además, en el documento EP-A-1923412 se indica que las partículas de dióxido de silicio producidas por vía pirógena son poco apropiadas en principio como componente de formulaciones de esmalte para esmaltes altamente transparentes debido a su estructura de agregado.

25 También en el documento DE-A-102006020987 se remite a que, en el caso de empleo de dióxido de silicio producido por vía pirógena se debe contar con turbideces en formulaciones de esmalte. Por lo tanto, en el documento DE-A-102006020987 se propone emplear un dióxido de silicio especial modificado estructuralmente, pirógeno. La modificación estructural de partículas de dióxido de silicio se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante acción mecánica y subsiguiente mouturación en un molino. De este modo se pueden reducir turbideces en formulaciones de esmalte.

30 En el documento EP-A-943664 se dan a conocer esmaltes aglutinantes de esmalte transparentes, producidos mediante dispersión de chorro de tobera de partículas de dióxido de silicio nanoescalares, modificadas superficialmente, en el agente aglutinante. Como agentes aglutinantes se indican (co)polímeros de ácido (met)acrílico y sus ésteres que portan otros grupos funcionales, con otros compuestos con insaturación olefínica; resinas de poliéter, poliéster, policarbonato, poliuretano y epóxido, y mezclas de estos polímeros.

35 Mediante la dispersión de chorro de tobera se debe provocar una reducción de las fracciones de aglomerado, de modo que las dispersiones de producto sólido producidas según este procedimiento se pueden emplear como agente aglutinante de esmalte para revestimientos transparentes. Además, las dispersiones de nanopartículas se muestran especialmente estables frente a reaglomeración y sedimentación en presencia de agentes aglutinantes de esmalte.

40 En el documento EP-A-1571181 se da a conocer un procedimiento para la producción de dispersiones de dióxido de silicio de baja viscosidad, añadiéndose un agente dispersante y partículas de dióxido de silicio en un medio acuoso, siendo la proporción de una cantidad añadida de agente dispersante menor que la proporción en la última adición en el caso de la primera adición a las partículas de dióxido de silicio. A partir de la dispersión se pueden obtener granulados, que se pueden descomponer, a modo de ejemplo, por medio de homogeneización a alta presión.

45 Las partículas de dióxido de silicio producidas por vía pirógena se distinguen por su buena disponibilidad y pureza elevada. En dispersiones, su estructura agregada generalmente conduce con frecuencia a una transparencia insuficiente. Mediante el empleo de molinos de bolas se puede aumentar la transparencia, pero la dispersión se impurifica debido a la abrasión de las bolas. También se observa que los aditivos dispersantes orgánicos se pueden degradar en condiciones de dispersión enérgicas, lo que puede conducir a turbideces, estabilidad reducida y viscosidad elevada.

Por lo tanto, la tarea de esta invención era poner a disposición partículas de dióxido de silicio agregadas, en especial producidas por vía pirógena, en una forma que permita su empleo en formulaciones de esmalte transparentes.

50 Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de una dispersión de partículas de dióxido de silicio

modificadas superficialmente con un diámetro de partícula medio de un máximo de 100 nm mediante una molturación de una dispersión previa que contiene

a) un 10 a un 50 % en peso de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente, que

o están agregadas al menos parcialmente,

5 o presentan una humectabilidad de etanol de 25 a 45,

o están unidas a través de enlaces Si-O-Si con el componente de modificación de superficie, y

o presentan aún grupos reactivos en su superficie,

b) al menos un glicolmonoéter de la fórmula general A



10  $m = 0, 1, 2 \text{ o } 3; n, o = 2, 3 \text{ o } 4; p = 0 \text{ o } 1$

c) al menos un carboxilato de la fórmula general B



$\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7; x, z = 1, 2 \text{ o } 3; y = 0 \text{ o } 1;$

d) siendo la proporción molar A/B 10:90 a 40:60, y siendo m, n, o, p, x, y y z independientes entre sí,

15 e) estando constituida la fase líquida de la dispersión previa por al menos un glicolmonoéter de la fórmula general A, y al menos un carboxilato de la fórmula general B durante la molturación a alta presión, y

f) llevándose a cabo la molturación dividiéndose la dispersión previa al menos en dos corrientes parciales, exponiéndose éstas a una presión de 50 a 500 MPa, y descomprimiéndose a través de una tobera respectivamente a un punto de colisión común.

20 En el caso de los grupos reactivos sobre la superficie de partículas se trata de aquellos que se presentan ya en las partículas empleadas y aquellos que se forman durante el proceso de dispersión.

En el caso de los grupos reactivos se trata de grupos OH de modo predominante o exclusivo. En este caso, los grupos reactivos pueden reaccionar completa o parcialmente con los componentes de la fase líquida bajo formación de un compuesto covalente, iónico o coordinativo. En parte esto se debe, a modo de ejemplo, a que los diferentes grupos reactivos en las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, no son accesibles estéricamente debido al apantallamiento de los compuestos modificados superficialmente.

30 En el caso del procedimiento según la invención, al menos una parte de partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, se presentan en forma de agregados. Por parcialmente se entiende que la fracción de partículas agregadas asciende al menos a un 5 % en peso, referida a la suma de agregados y partículas no agregadas, según la presente invención, éstas son partículas primarias. No obstante, preferentemente se emplean partículas que se presentan agregadas en gran medida, es decir, en al menos un 80 % en peso, generalmente en al menos un 90 % en peso, referido a la suma de agregados, y partículas no agregadas. Las fracciones se pueden determinar, a modo de ejemplo, mediante recuento de registros TEM (TEM = Transmissions-ElektronenMikroskopie).

35 Se debe entender por agregados partículas primarias, a modo de ejemplo unidas a través de gargantas de sinterización. Los agregados por su partes se pueden depositar conjuntamente para dar aglomerados, en los que los aglomerados están unidos entre sí solo de manera suelta. Los aglomerados se pueden disociar de nuevo ya mediante introducción de energías de cizallamiento reducidas.

40 El diámetro de partícula medio de las partículas presentes en la dispersión tras la molturación a alta presión, que comprenden agregados y partículas primarias, asciende al menos a 100 nm. Éste asciende preferentemente a 50 hasta 100 nm, de modo especialmente preferente a 60 hasta 90 nm.

El diámetro de partícula medio de las partículas presentes en la dispersión previa es mayor que 100 nm. El diámetro de partícula medio puede ascender a 200 nm hasta varios cientos de micrómetros, y comprende tanto agregados, como también aglomerados. Éste se puede determinar, por ejemplo, mediante fotodispersión dinámica. La dispersión previa se puede producir con tasas de cizallamiento claramente menores que la dispersión según la invención. A modo de ejemplo, se pueden emplear agitadores o disolvedores simples. La dispersión previa sirve principalmente al fin de disolver, en caso dado, aglomerados de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente, que se pueden producir mediante el depósito conjunto de agregados a través de fuerzas cohesivas.

Independientemente de qué agente de modificación de superficie se emplee en qué cantidad, se pueden producir partículas de dióxido de silicio con comportamiento hidrófobo o hidrófilo más o menos marcado. Una medida del grado de las propiedades superficiales de las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, hidrófilas a hidrófobas, representa la humectabilidad de metanol. En el caso de la determinación de la humectabilidad de metanol se pesan en tubos de centrifugado transparentes respectivamente 0,2 g ( $\pm 0,005$  g) de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente. En cada pesada se añaden 8,0 ml de una mezcla de metanol/agua respectivamente con un 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y un 80 % en volumen de metanol. Los tubos cerrados se agitan 30 segundos, y a continuación se centrifugan 5 minutos a  $2500 \text{ min}^{-1}$ . Los volúmenes de sedimentación se leen, se convierten y se representan gráficamente frente al contenido en metanol (% en volumen). El punto de viraje de la curva corresponde a la humectabilidad de metanol. Cuanto más elevada es la humectabilidad de metanol, tanto mayor es la hidrofobia de las partículas de dióxido de silicio. La humectabilidad de metanol de las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, asciende preferentemente a un 20 hasta un 50, de modo especialmente preferente un 25 a un 45, y de modo muy especialmente preferente un 30 a un 40.

Por regla general, no todos los grupos reactivos de las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, reaccionan con el agente de modificación de superficie. A modo de ejemplo, juega un papel la accesibilidad de los grupos reactivos.

En una forma de preferente de realización del procedimiento según la invención, se pueden emplear partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente que se obtuvieron mediante modificación de superficie de partículas de dióxido de silicio pirógenas, es decir, mediante hidrólisis a la llama u oxidación a la llama. También se pueden emplear tipos modificados en su estructura posteriormente. La modificación estructural de las partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente se puede efectuar mediante acción mecánica y una eventual molidura subsiguiente. La modificación estructural se puede efectuar, por ejemplo, con un molino de bolas o un molino de bolas de funcionamiento continuo. La molidura subsiguiente se puede efectuar, por ejemplo, por medio de un molino de chorro de aire, molino de disco dentado o molino de puas. La modificación estructural se describe también en el documento EP-A-808880 y en el documento DE-A-102006048509.

Como medio para la producción de partículas de dióxido de silicio presentes en la dispersión previa, modificadas superficialmente, se emplean aquellas que presentan al menos un grupo funcional, que forman un enlace Si-O-Si con los grupos reactivos sobre la superficie de partículas de las partículas de dióxido de silicio a modificar.

Además del grupo funcional que forma un enlace químico con el grupo superficial de la partícula, el agente de modificación presenta en general un resto molecular que, tras enlace del agente de modificación de superficie, puede conceder a la partícula propiedades hidrófobas o hidrófilas más o menos intensas.

Agentes de modificación de superficie empleados preferentemente en la producción de las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, son silanos. Las cadenas de carbono pueden estar interrumpidas por grupos O, S o NH. Se pueden emplear uno o varios agentes de modificación. Los silanos empleados presentan al menos un grupo no hidrolizable.

Los silanos preferentes tienen la fórmula general  $R_xSiY_{4-x}$  (I)

donde x tiene el valor 1, 2 o 3, y los restos R son iguales o diferentes y no representan grupos hidrolizables, los restos Y son iguales o diferentes, y significan grupos hidrolizables o grupos hidroxilo.

En la fórmula general (I), los grupos hidrolizables Y, que pueden ser iguales o diferentes, son, a modo de ejemplo

- hidrógeno,
- halógeno, a modo de ejemplo F, Cl, Br o I,
- alcoxi, preferentemente  $C_1$ - $C_6$ -alcoxi, como metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi,

- ariloxi, preferentemente C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-ariloxi, como fenoxi,
- aciloxi, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-aciloxi, como acetoxi o propioniloxi,
- alquilcarbonilo, preferentemente C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-alquilcarbonilo, como acetilo.

5 Restos hidrolizables preferentes son halógeno, grupos alcoxi y grupos aciloxi. Restos hidrolizables especialmente preferentes son grupos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi, en especial metoxi y etoxi.

En el caso de los restos R no hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes, se trata de restos R con o sin un grupo funcional.

El resto R no hidrolizable sin grupos funcionales es, a modo de ejemplo,

- 10
- alquilo, preferentemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquilo, como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo o ciclohexilo;
- alquilo substituido,
- alqueno, preferentemente C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alqueno, como vinilo, 1-propeno, 2-propeno y buteno,
  - alquino, preferentemente C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alquino, como acetileno y propargilo,
- 15
- arilo, arilo, preferentemente C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-arilo, como fenilo y naftilo, así como arilo, como fenilo y naftilo, así como los correspondientes alcarilos y aralquilo, como tolilo, bencilo y fenilo.

20 Agentes de modificación de superficie pueden ser en especial CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SiCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>SiC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>SiOH, CH<sub>2</sub>=CHSi(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, y n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

25 Un resto R no hidrolizable con un grupo funcional puede comprender como grupo funcional, a modo de ejemplo, un grupo epóxido (como glicidilo o glicidiloxi), hidroxilo, éter, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino, en caso dado substituido, amida, carboxi, acrililo, acriloxi, metacrililo, metacriloxi, mercapto, ciano, alcoxi, isocianato, aldehido, alquilcarbonilo, anhídrido de ácido y ácido fosfórico.

Son ejemplos preferentes de restos R no hidrolizables con grupos funcionales un

- 30
- resto glicidilo o un resto glicidiloxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alqueno, como beta-glicidiloxietilo, gamma-glicidiloxipropilo, delta-glicidiloxibutilo, epsilon-glicidiloxipentilo, y omega-glicidiloxihexilo y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo,
  - resto (met)acriloxi-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alqueno, como (met)acriloximetilo, (met)acriloxietilo, (met)acriloxipropilo o (met)acriloxibutilo, y
  - resto 3-isocianatopropilo.

35 Como agente de modificación de superficie se pueden emplear concretamente gamma-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, glicidiloxipropiltrióxido, 3-isocyanatopropiltrióxido, 3-isocyanatopropildimetilclorosilano, aminopropiltrióxido, aminopropiltrimetoxisilano, aminometiltrióxido, aminometiltrimetoxisilano, aminopropiltrióxido, (N-ciclohexilaminometil)trióxido, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano, (3-aminopropil)dióxido, (3-aminopropil)etildietoxisilano, (3-metilaminopropil)trimetoxisilano, (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano, (N,N-dietil-3-aminopropil)trimetoxisilano, (N,N-dimetilamino)dimetilclorosilano, (N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano, (N-acetilglicil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)metildietoxisilano, (N-ciclohexilaminometil)trióxido, (N-fenilaminometil)metildimetoxisilano, (N-fenilaminometil)trimetoxisilano, 11-aminoundeciltrióxido, 3-(1,3-dimetilbutiliden)aminopropiltrióxido, 3-(1-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, 3-(2,4-dinitrofenilamino)propiltrióxido, 3-(2-aminoetilamino)propilmetildimetoxisilano, 3-

(2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(ciclohexilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(aminofenoxi)propiltrimetoxisilano, 3-(N-alilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino)propiltrimetoxisilano, 3-(fenilamino)propiltrimetoxisilano, 3-aminopropil-diisopropiletoxisilano, 3-aminopropil-dimetiletoxisilano, 3-aminopropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano, 4-aminobutiltrietoxisilano, aminofeniltrimetoxisilano, Bis(2-hidroxi-etil)-3-aminopropiltri-etoxisilano, dietilaminometiltri-etoxisilano, N,N-dimetilaminometiletoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutildimetilmetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltri-etoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminometil)-11-aminoundeciltrimetoxisilano, N-(3-acriloxi-2-hidroxi-propil)-3-aminopropiltri-etoxisilano, N-(3-methacriloxi-2-hidroxi-propil)-3-aminopropiltri-etoxisilano, N-(6-amino-hexil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(hidroxi-etil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-3-[(amino(polypropilenoxi)]aminopropiltrimetoxisilano, n-butilaminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminopropiltrimetoxisilano, N-Etilaminoisobutilmetildietoxisilano, N-etilaminoisobutiltrimetoxisilano, N-metilaminopropilmetildimetoxisilano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminometiltri-etoxisilano, fenilbis(dimetilamino)clorosilano, terc-butilaminopropiltrimetoxisilano, aminopropilsilanol, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-silanol, N-ciclohexilaminometiltri-etoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano y N-fenilaminometiltrimetoxisilano, 3-(meth)acriloxipropiltri-etoxisilano y 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano.

Además, las partículas de dióxido de silicio presentes en la dispersión previa se pueden modificar superficialmente también mediante sililaminas. Se entiende por sililaminas compuestos que presentan al menos un enlace Si-N, y que pueden reaccionar con los grupos Si-OH presentes en la superficie de las partículas de dióxido de silicio. Son ejemplos a tal efecto vinildimetilsililamina, octildimetilsililamina, fenildimetilsililamina, bis(dimetilaminodimetilsilil)etano, hexametildisilazano, (N,N-dimetilamino)trimetilsilano y bis(trifluoropropil)tetrametildisilazano. Además se pueden emplear silazanos cíclicos.

Como agentes de modificación de superficie son apropiados también los polisiloxanos cíclicos D3, D4, D5 y sus homólogos, entendiéndose por D3, D4 y D5 polisiloxanos cíclicos con 3, 4 o 5 unidades de tipo -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a modo de ejemplo octametilciclotetrasiloxano = D4. También se activan habitualmente por vía térmica para la modificación superficial polisiloxanos o aceites de silicona de tipo Y-O-[(RR'SiO)<sub>m</sub>-(R''R'''SiO)<sub>n</sub>]<sub>u</sub>-Y, con

m = 0,1,2,3,... ∞, preferentemente 0,1,2,3,... 100000,  
 n = 0,1,2,3,... ∞, preferentemente 0,1,2,3,... 100000,  
 u = 0,1,2,3,... ∞, preferentemente 0,1,2,3,... 100000,  
 Y = CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n=2-20; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>), n=2-20  
 R, R', R'', R''', respectivamente de modo independiente entre sí, alquilo, como C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1 - 20; arilo, como radicales fenilo y radicales fenilo sustituidos, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H. Los polisiloxanos o aceites de silicona se activan térmicamente para la modificación superficial.

Partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente apropiadas, empleables en la dispersión previa, son los materiales disponibles comercialmente AEROSIL<sup>®</sup> R104, AEROSIL<sup>®</sup> R106, AEROSIL<sup>®</sup> R202, AEROSIL<sup>®</sup> R805, AEROSIL<sup>®</sup> R812, AEROSIL<sup>®</sup> R812 S, AEROSIL<sup>®</sup> R972, AEROSIL<sup>®</sup> R974, AEROSIL<sup>®</sup> R8200, AEROXIDE<sup>®</sup> LE-1 y AEROXIDE<sup>®</sup> LE-2, AEROSIL<sup>®</sup> R 9200, AEROSIL<sup>®</sup> R 8200 y AEROSIL<sup>®</sup> R 7200, todos de Evonik Degussa.

El contenido en carbono de las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, puede ascender, a modo de ejemplo, a un 0,1 hasta un 2,5 % en peso.

De modo especialmente preferente se puede emplear AEROSIL<sup>®</sup> R974, que se obtiene mediante la reacción de AEROSIL<sup>®</sup> 200 con dimetilclorosilano.

La fracción de partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, referida a la dispersión previa, asciende a un 10 hasta a un 50 % en peso, y depende, entre otras cosas, del tipo de modificación superficial de partículas de dióxido de silicio empleadas y de la composición de la fase líquida. Es preferente un intervalo de un 20 a un 40 % en peso.

Un componente esencial del procedimiento según la invención son uno o varios glicolmonoéteres de la fórmula general H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>]<sub>p</sub>-OH (A) con

m=0, 1, 2 o 3,  
 n, o = 2, 3 o 4,  
 p = 0 o 1.

Preferentemente puede ser m = 2 o 3, n = 2 o 3, o = 2 o 3, y p = 0 o 1. De modo especialmente preferente, puede ser m = 2, n = 2, o = 2 y p = 1. De modo muy especialmente preferente se puede emplear H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH.

Un componente esencial del procedimiento según la invención son uno o varios carboxilatos de la fórmula general

$H_{2x+1}C_x-O-CH_2-(CHR)-[O-CHR]_y-O-C(=O)-C_zH_{2z+1}$  (B) con

R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

x, z = 1, 2 o 3,

y = 0 o 1.

5

Preferentemente puede ser x = 1, R = H o CH<sub>3</sub>, y = 0 o 1 y z = 1 o 2.

De modo especialmente preferente puede ser x = 1, R = CH<sub>3</sub>, y = 0 y z = 1, correspondientemente H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>2</sub>-(CHCH<sub>3</sub>)-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>.

Además, para el procedimiento según la invención es esencial que la proporción molar

10  $H_3C(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-[O-(CH_2)_o]_p-OH$  (A)/  
 $H_{2x+1}C_x-O-CH_2-(CHR)-[O-CHR]_y-O-C(=O)-C_zH_{2z+1}$  (B)

sea 10:90 a 40:60, preferentemente 15:85 a 35:65, de modo especialmente preferente 20:80 a 30:70.

15 Los compuestos de las fórmulas generales A y B representan generalmente la fase líquida de la dispersión según la invención. No obstante, éstos pueden contener otros disolventes, que se pueden añadir tras la molturación a alta presión. Para el mezclado de los componentes son suficientes, a modo de ejemplo, agitadores o disolvedores. Disolventes apropiados pueden ser alcoholes, éteres, cetonas y compuestos aromáticos.

20 Alcoholes apropiados pueden ser: metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, i-pentanol, 2-metilbutanol, sec-pentanol, terc-pentanol, 3-metoxibutanol, n-hexanol, 2-metilpentanol, sec-hexanol, 2-etilbutanol, sec-heptanol, 3-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, sec-octanol, alcohol n-nonílico, 2,6-dimetilheptanol-4, n-decanol, alcohol sec-undecílico, alcohol trimetilnonílico, alcohol sec-tetradecílico, alcohol sec-heptadecílico, fenol, ciclohexanol, metilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol diacetónico, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol, 2,4-heptanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, hexanodiol, octanodiol, trietilenglicol, tripropilenglicol y glicerina.

25 Ésteres apropiados pueden ser: carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de metilo, acetato de etilo, gamma-butilolactona, gamma-valerolactona, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, acetato de iso-butilo, acetato de sec-butilo, acetato de n-pentilo, acetato de sec-pentilo, acetato de 3-metoxibutilo, acetato de metilpentilo, acetato de 2-etilbutilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de bencilo, acetato de ciclohexilo, acetato de metilciclohexilo, acetato de n-nonilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, diacetato de glicol, acetato de metoxitriglicol, propionato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de iso-amilo, oxalato de dietilo, oxalato de di-n-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de n-butilo, lactato de n-amilo, malonato de dietilo, ftalato de dimetilo y ftalato de dietilo.

35 Ésteres apropiados pueden ser: dipropiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldipropiléter, propilenglicoldimetiléter, propilenglicoldietiléter, propilenglicoldipropiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter y dietilenglicoldipropiléter.

40 Cetonas apropiadas pueden ser: acetona, metiletilcetona, metil-n-propilcetona, metil-n-butilcetona, dietilcetona, metil-iso-butilcetona, metil-n-pentilcetona, etil-n-butilcetona, metil-n-hexilcetona, di-n-butilcetona, trimetilnonanona, ciclohexanona, 2-hexanona, metilciclohexanona, 2,4-pentanodiona, acetoniacetona, acetofenona, acetilacetona, 2,4-hexanodiona, 2,4-heptanodiona, 3,5-heptanodiona, 2,4-octanodiona, 3,5-octanodiona, 2,4-nonanodiona, 3,5-nonanodiona, 5-metil-2,4-hexanodiona y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona.

45 Además es esencial que el polvo de dióxido de silicio empleado en la dispersión previa, modificado superficialmente, se alimente a una molturación a alta presión. La molturación a alta presión se puede realizar, a modo de ejemplo, de modo que la dispersión previa se descomprima bajo una presión de 50 a 500 MPa y a través de una tobera, a modo de ejemplo una tobera de orificio o ranura, ascendiendo el diámetro de perforación, o bien la anchura de ranura de la tobera, a 0,05 hasta 1 mm, preferentemente 0,1 a 0,5 mm, y ascendiendo la proporción longitud/diámetro de la perforación, o bien la relación profundidad/anchura de ranura de la ranura de la tobera a 1 hasta 10. En caso dado, según este tipo de dispersión puede ser necesaria una separación de partículas gruesas, a modo de ejemplo mediante filtración o sedimentación.

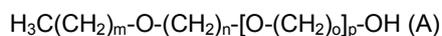
En el procedimiento según la invención, la dispersión previa se divide en al menos dos corrientes parciales, éstas se

someten a presión, y se descomprimen a través de una tobera respectivamente a un punto de colisión común.

5 En este caso, los chorros de las corrientes parciales presentan preferentemente una velocidad de al menos  $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , de modo especialmente preferente de  $400$  a  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  y de modo muy especialmente preferente de  $600$  a  $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . En este caso, se debe entender por velocidad la velocidad de las corrientes parciales en el canal de toberas. Ésta está definida como cociente de corriente volumétrica por tobera en  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  y área de la perforación de una tobera en  $\text{m}^2$ . El diámetro de la perforación asciende generalmente a  $0,1$  hasta  $1 \text{ mm}$ , preferentemente a  $0,2$  hasta  $0,4 \text{ mm}$ .

10 Para el caso de que la dispersión no esté prevista para la producción de un revestimiento transparente sino translúcido, en lugar de la molturación a alta presión se puede llevar a cabo una dispersión rotor-estator. La dispersión rotor-estator se debía llevar a cabo preferentemente a una tasa de cizallamiento a  $10^4 \text{ s}^{-1}$  o más, de modo especialmente preferente a  $2\cdot 10^4$  a  $4\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

15 Otro objeto de la invención es una dispersión de partículas de dióxido de silicio modificado superficialmente con un diámetro de partícula medio de un máximo de  $100 \text{ nm}$ , que presentan grupos reactivos en forma de grupos  $\text{OH}$ , que reaccionan con los componentes de la fase líquida bajo formación de enlaces covalentes, iónicos o coordinativos, estando constituida la fase líquida por al menos un glicolmonoéter de la fórmula general



con  $m = 0, 1, 2$  o  $3$ ;  $n, o = 2, 3$  o  $4$ ,  $p = 0$  o  $1$

y al menos un carboxilato de la fórmula general  $\text{H}_{2x+1}\text{C}_x\text{-O-CH}_2\text{-(CHR)-}[\text{O-CHR}]_y\text{-O-C(=O)-C}_z\text{H}_{2z+1}$  (B)

con  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ;  $x, z = 1, 2$  o  $3$ ,  $y = 0$  o  $1$ , obtenible conforme al procedimiento según la invención.

20 Además es objeto de la invención un procedimiento en el que se obtiene un granulado de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente mediante separación de la fase líquida de la dispersión según la invención.

25 Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante destilación, filtración o centrifugado. La separación de la fase líquida no debe ser completa en este caso. De este modo, las partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente obtenibles conforme al procedimiento según la invención pueden presentar aún adhesiones de disolvente. En caso deseado, también se puede post-conectar un paso de secado. Las partículas obtenidas tras la separación de la fase líquida se pueden lavar igualmente con disolventes apropiados, y separar a continuación, a modo de ejemplo, mediante filtración y centrifugado.

Como procedimientos apropiados para la separación de la fase líquida han dado buen resultado el secado por pulverizado y el liofilizado.

30 En la dispersión previa se pueden emplear preferentemente partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con una superficie BET de  $40$  a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y una humectabilidad de metanol de  $30$  a  $40$ , que se obtienen mediante reacción de partículas de dióxido de silicio producidas por vía pirógena con dimetildiclorosilano.

35 Otro objeto de la invención es un granulado obtenible conforme al procedimiento según la invención. A pesar de su densidad de masa apisonada más elevada, éste es sensiblemente más fácil de dispersar que las partículas de dióxido de silicio empleadas en la producción de la dispersión según la invención, modificadas superficialmente.

Otro objeto de la invención es el empleo de la dispersión según la invención o del granulado según la invención en revestimientos resistentes a arañazos, translúcidos o transparentes.

#### Ejemplos

40 Determinación de la viscosidad de las dispersiones: la viscosidad de las dispersiones generadas se determinó con un reómetro de rotación de la firma Physica Model 300 y el vaso de medida CC 27 a  $25^\circ\text{C}$ .

Determinación del tamaño de partícula presente en la dispersión: el tamaño de partícula presente en la dispersión se determina por medio de fotodispersión dinámica. Se emplea el aparato Zetasizer 3000 HSA (Malvern Instruments, UK). Se indica el valor mediano de la distribución volumétrica  $d_{50(v)}$ .

45 Determinación de la tasa de cizallamiento: la tasa de cizallamiento conforme al procedimiento según la invención se expresa como velocidad tangencial dividida por la distancia de las áreas.

Las velocidades tangenciales se pueden calcular a partir del índice de revoluciones de rotor y el diámetro de rotor. La distancia entre rotor y estator asciende a aproximadamente  $1 \text{ mm}$  en los dispositivos de dispersión empleados.

Ejemplo 1 (según la invención)

Por medio de un disolventor se produce una dispersión previa que contiene un 30 % en peso de AEROSIL® R974, Evonik Degussa, en una mezcla de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_3\text{)-O-C(=O)-CH}_3$  y  $\text{H}_3\text{C(CH}_2\text{)}_3\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$ , proporción molar  $\text{H}_3\text{C(CH}_2\text{)}_3\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_3\text{)-O-C(=O)-CH}_3 = 22 : 78$ .

5 Esta dispersión previa se divide a continuación en tres corrientes parciales, se somete a presión, y las corrientes parciales se descomprimen a través de una tobera de diamante a un punto de colisión común, presentando las corrientes parciales respectivamente un ángulo de  $120^\circ$  y una velocidad de  $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La dispersión obtenida de este modo se moltura de nuevo bajo las mismas condiciones.

10 La dispersión obtenida presenta una fotodispersión dinámica por medio de diámetro de partícula (valor mediano) de 78 nm.

La dispersión obtenida mediante dispersión en rotor-estator es translúcida, la dispersión obtenida por medio de molturación a alta presión es transparente.

La dispersión obtenida por medio de molturación a alta presión presenta una viscosidad muy baja.

Tabla 1: viscosidad en dependencia de la tasa de cizallamiento

Tasa de cizallamiento [ $\text{s}^{-1}$ ]	Viscosidad [mPa·s] Ejemplo			
	1	4	5a	5b
0,1	22,55	92,37	89,04	11,84
1,269	19,24	92,64	79,85	25,65
11,72	18,8	83,72	61,01	24,42
108,3	17,54	64,43	42,28	18,69
1000	16,1	50,71	89,04	11,84

15 Las dispersiones según la invención se distinguen además por que se pueden incorporar sin problema aditivos dispersantes comunes, como por ejemplo LAD-1045 o Dispers 652, ambos aditivos dispersantes de la firma Tego, sin que se produzca una floculación o gelificación.

20 La dispersión obtenida tras la molturación a alta presión se seca por pulverización seguidamente (gas inerte: nitrógeno, atomización: tobera binaria, temperatura de entrada:  $320^\circ\text{C}$ , temperatura de salida:  $150\text{-}170^\circ\text{C}$ ; precipitación de producto sólido: ciclón/filtro).

Se obtienen granulados con un diámetro medio de  $30 \mu\text{m}$ .

Ejemplo 2 (comparativo):

En 154,3 g de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-O-C(=O)CH}_3$  y 25,7 g de

25  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ , proporción molar

$\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH/ H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-O-C(=O)CH}_3 = 20:80$ , se dispersan previamente 80 g AEROSIL® R 974 por medio de un disolventor, y a continuación se dispersan por medio de una máquina rotor-estator. La dispersión gelifica en el intervalo de horas. No es posible una producción de una dispersión estable.

Ejemplo 3 (según la invención):

En 180 g de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$  y 30 g de

5  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 16:84$ , se dispersan previamente 90 g de AEROSIL® R 974 por medio de un disolventor, y a continuación se dispersan por medio de una máquina rotor-estator. La dispersión muestra apenas un aumento insignificante de la viscosidad en un intervalo de tiempo de 2 semanas.

Ejemplo 4 (según la invención):

Se dispersan 42,02 kg de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$  y 11,46 kg de

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar

10  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 23:77$ , y 22,92 kg de AEROSIL® R 711 con una máquina rotor-estator Conti TDS con una tasa de cizallamiento de  $20000 \text{ s}^{-1}$ .

Ejemplo 5a (según la invención):

Se dispersan 42,35 kg de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$ , 11,55 kg de

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar

15  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 23:77$ , y 30,80 kg de AEROSIL® R 972 con una máquina rotor-estator Conti TDS con una tasa de cizallamiento de  $20000 \text{ s}^{-1}$ .

Ejemplo 5b:

20 Esta dispersión se divide a continuación en tres corrientes parciales, se somete a presión, y las corrientes parciales se descomprimen a través de una tobera de diamante a un punto de colisión común, presentando las corrientes parciales respectivamente un ángulo de  $120^\circ$  y una velocidad de  $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La dispersión obtenida de este modo se moltura a continuación de nuevo bajo las mismas condiciones.

El diámetro de partícula medio (valor mediano) de la dispersión obtenida presenta un valor determinado por medio de fotodispersión dinámica de 82 nm.

Ejemplo 6: producción de un esmalte

25 Se produce un esmalte con la composición mostrada en la tabla 2. Éste se pulveriza sobre una chapa DT con esmalto negro, se seca 24 horas a temperatura ambiente, y a continuación 2 horas a  $70^\circ\text{C}$ . El esmalte muestra una turbidez reducida con buena resistencia a arañazos.

Tabla 2: esmalte (datos en partes en peso [g])

Dispersion del ejemplo 1	33
Macrynal SM 565, 70%	122
Acetato de metoxipropilo	0,5
Acetato de butilo	3
Solvesso 100	4
Xileno	5,4

Los compuestos de las fórmulas generales A y B representan en general la fase líquida de la dispersión según la

invención. No obstante, ésta puede contener aún otros disolventes, que se pueden añadir tras la molturación a alta presión. Para el mezclado de los componentes son suficientes agitadores o disolvedores. Pueden ser disolventes apropiados alcoholes, éteres, cetonas y compuestos aromáticos.

5 Alcoholes apropiados pueden ser: metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, i-pentanol, 2-metilbutanol, sec-pentanol, terc-pentanol, 3-metoxibutanol, n-hexanol, 2-metilpentanol, sec-hexanol, 2-etilbutanol, sec-heptanol, 3-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, sec-octanol, alcohol n-nonílico, 2,6-dimetilheptanol-4, n-decanol, alcohol sec-undecílico, alcohol trimetilnonílico, alcohol sec-tetradecílico, alcohol sec-heptadecílico, fenol, ciclohexanol, metilciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol diacetónico, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol, 10 2,4-heptanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, hexanodiol, octanodiol, trietilenglicol, tripropilenglicol y glicerina.

Ésteres apropiados pueden ser: carbonato de dietilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, acetato de metilo, acetato de etilo, gamma-butirolactona, gamma-valerolactona, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, acetato de iso-butilo, acetato de sec-butilo, acetato de n-pentilo, acetato de sec-pentilo, acetato de 3-metoxibutilo, acetato de metilpentilo, acetato de 2-etilbutilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de bencilo, acetato de ciclohexilo, acetato de metilciclohexilo, acetato de n-nonilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, diacetato de glicol, acetato de metoxitriglicol, propionato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de iso-amilo, oxalato de dietilo, oxalato de di-n-butilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de n-butilo, lactato de n-amilo, malonato de dietilo, ftalato de dimetilo y ftalato de dietilo.

20 Ésteres apropiados pueden ser: dipropiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicoldipropiléter, propilenglicoldimetiléter, propilenglicoldietiléter, propilenglicoldipropiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter y dietilenglicoldipropiléter.

Cetonas apropiadas pueden ser: acetona, metiletilcetona, metil-n-propilcetona, metil-n-butilcetona, dietilcetona, metil-iso-butilcetona, metil-n-pentilcetona, etil-n-butilcetona, metil-n-hexilcetona, di-n-butilcetona, trimetilnonanona, ciclohexanona, 2-hexanona, metilciclohexanona, 2,4-pentanodiona, acetonilacetona, acetofenona, acetilacetona, 25 2,4-hexanodiona, 2,4-heptanodiona, 3,5-heptanodiona, 2,4-octanodiona, 3,5-octanodiona, 2,4-nonanodiona, 3,5-nonanodiona, 5-metil-2,4-hexanodiona y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona.

Además es esencial que el polvo de dióxido de silicio empleado en la dispersión previa, modificado superficialmente, se alimente a una molturación a alta presión. La molturación a alta presión se puede realizar, a modo de ejemplo, de modo que la dispersión previa se someta a una presión de 50 a 500 MPa y se descomprima a través de una tobera, a modo de ejemplo una tobera de orificio o ranura, ascendiendo el diámetro de perforación, o bien la anchura de ranura de la tobera, a 0,05 hasta 1 mm, preferentemente a 0,1 hasta 0,5 mm, y la proporción longitud diámetro de la perforación, o bien la proporción profundidad/anchura de ranura de la ranura de la tobera ascienda a 1 hasta 10. En caso dado, tras este tipo de dispersión puede ser necesaria una separación de partículas gruesas, a modo de ejemplo mediante filtración o sedimentación.

Es preferente una forma de realización del procedimiento según la invención en la que la dispersión previa se divide en al menos dos corrientes parciales, éstas se someten a presión y se descomprimen respectivamente a través de una tobera a un punto de colisión común.

40 En este caso, los chorros de corrientes parciales presentan preferentemente una velocidad de al menos  $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , de modo especialmente preferente de  $400$  a  $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , y de modo muy especialmente preferente de  $600$  a  $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . En este caso, se debe entender por velocidad la velocidad de las corrientes parciales en el canal de toberas. Ésta se define como cociente de corriente volumétrica por tobera en  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  y superficie de perforación de una tobera en  $\text{m}^2$ . El diámetro de la perforación asciende generalmente a 0,1 hasta 1 mm, preferentemente 0,2 a 0,4 mm.

45 Para el caso de que la dispersión no esté prevista para la producción de un revestimiento transparente, sino translúcido, en lugar de la molturación a alta presión se puede llevar a cabo una dispersión rotor-estator. La dispersión rotor-estator se debía llevar a cabo preferentemente a una tasa de cizallamiento a  $10^4 \text{ s}^{-1}$  o más, de modo especialmente preferente a  $2\cdot 10^4$  a  $4\cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ .

Otro objeto de la invención es una dispersión obtenible conforme al procedimiento según la invención.

50 Además, es objeto de la invención un procedimiento en el que se obtiene un granulado de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente mediante separación de la fase líquida de la dispersión según la invención.

Esto se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, mediante destilación, filtración o centrifugado. La separación de la fase líquida no debe ser completa en este caso. De este modo, las partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente obtenibles conforme al procedimiento según la invención pueden presentar aún adhesiones de

disolvente. En caso deseado, también se puede post-conectar un paso de secado. Las partículas obtenidas tras la separación de la fase líquida se pueden lavar igualmente con disolventes apropiados, y separar a continuación, a modo de ejemplo, mediante filtración y centrifugado.

5 Como procedimientos apropiados para la separación de la fase líquida han dado buen resultado el secado por pulverizado y el liofilizado.

En la dispersión previa se pueden emplear preferentemente partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con una superficie BET de 40 a 200 m<sup>2</sup>/g y una humectabilidad de metanol de 30 a 40, que se obtienen mediante reacción de partículas de dióxido de silicio producidas por vía pirógena con dimetildiclorosilano.

10 Otro objeto de la invención es un granulado obtenible conforme al procedimiento según la invención. A pesar de su densidad de masa apisonada más elevada, éste es sensiblemente más fácil de dispersar que las partículas de dióxido de silicio empleadas en la producción de la dispersión según la invención, modificadas superficialmente.

Otro objeto de la invención es el empleo de la dispersión según la invención o del granulado según la invención en revestimientos resistentes a arañazos, translúcidos o transparentes.

#### Ejemplos

15 Determinación de la viscosidad de las dispersiones: la viscosidad de las dispersiones generadas se determinó con un reómetro de rotación de la firma Physica Model 300 y el vaso de medida CC 27 a 25°C.

Determinación del tamaño de partícula presente en la dispersión: el tamaño de partícula presente en la dispersión se determina por medio de fotodispersión dinámica. Se emplea el aparato Zetasizer 3000 HSA (Malvern Instruments, UK). Se indica el valor mediano de la distribución volumétrica d<sub>50(v)</sub>.

20 Determinación de la tasa de cizallamiento: la tasa de cizallamiento conforme al procedimiento según la invención se expresa como velocidad tangencial dividida por la distancia de las áreas.

Las velocidades tangenciales se pueden calcular a partir del índice de revoluciones de rotor y el diámetro de rotor. La distancia entre rotor y estator asciende a aproximadamente 1 mm en los dispositivos de dispersión empleados.

#### Ejemplo 1 (según la invención)

25 Por medio de un disolvedor se produce una dispersión previa que contiene un 30 % en peso de AEROSIL® R974, Evonik Degussa, en una mezcla de H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>2</sub>-(CHCH<sub>3</sub>)-O-C(=O)-CH<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH, proporción molar H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH/H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>2</sub>-(CHCH<sub>3</sub>)-O-C(=O)-CH<sub>3</sub> = 22 : 78.

30 Esta dispersión previa se divide a continuación en tres corrientes parciales, se somete a presión, y las corrientes parciales se descomprimen a través de una tobera de diamante a un punto de colisión común, presentando las corrientes parciales respectivamente un ángulo de 120° y una velocidad de 700 m·s<sup>-1</sup>. La dispersión obtenida de este modo se moltura de nuevo bajo las mismas condiciones.

La dispersión obtenida presenta una fotodispersión dinámica por medio de diámetro de partícula (valor mediano) de 78 nm.

35 La dispersión obtenida mediante dispersión en rotor-estator es translúcida, la dispersión obtenida por medio de molturación a alta presión es transparente.

La dispersión obtenida por medio de molturación a alta presión presenta una viscosidad muy baja.

Tabla 1: viscosidad en dependencia de la tasa de cizallamiento

Tasa de cizallamiento [s <sup>-1</sup> ]	Viscosidad [mPa·s] Ejemplo			
	1	4	5a	5b
0,1	22,55	92,37	89,04	11,84
1,269	19,24	92,64	79,85	25,65
11,72	18,8	83,72	61,01	24,42
108,3	17,54	64,43	42,28	18,69
1000	16,1	50,71	89,04	11,84

Las dispersiones según la invención se distinguen además por que se pueden incorporar sin problema aditivos dispersantes comunes, como por ejemplo LAD-1045 o Dispers 652, ambos aditivos dispersantes de la firma Tego, sin que se produzca una floculación o gelificación.

- 5 La dispersión obtenida tras la molturación a alta presión se seca por pulverización seguidamente (gas inerte: nitrógeno, atomización: 2-tobera binaria, temperatura de entrada: 320°C, temperatura de salida: 150-170°C; precipitación de producto sólido: ciclón/filtro).

Se obtienen granulados con un diámetro medio de 30 µm.

Ejemplo 2 (comparativo):

- 10 En 154,3 g de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$  y 25,7 g de

$\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , proporción molar

$\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_3\text{-OH/ H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 20:80$ , se dispersan previamente 80 g AEROSIL® R 974 por medio de un disolventor, y a continuación se dispersan por medio de una máquina rotor-estator. La dispersión gelifica en el intervalo de horas. No es posible una producción de una dispersión estable.

- 15 Ejemplo 3 (según la invención):

En 180 g de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$  y 30 g de

$\text{H}_3\text{C(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar  $\text{H}_3\text{C(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 16:84$ , se dispersan previamente 90 g de AEROSIL® R 974 por medio de un disolventor, y a continuación se dispersan por medio de una máquina rotor-estator. La dispersión muestra apenas un aumento insignificante de la viscosidad en un intervalo de tiempo de 2 semanas.

20

Ejemplo 4 (según la invención):

Se dispersan 42,02 kg de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$  y 11,46 kg de

$\text{H}_3\text{C(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar

- 25  $\text{H}_3\text{C(CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-OH/H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 23:77$ , y 22,92 kg de AEROSIL® R 711 con una máquina rotor-estator Conti TDS con una tasa de cizallamiento de 20000 s<sup>-1</sup>.

Ejemplo 5a (según la invención):

Se dispersan 42,35 kg de  $\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3$ , 11,55 kg de

## ES 2 644 759 T3

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OH}$ , proporción molar

$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-OH}/\text{H}_3\text{C-O-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O-C(=O)CH}_3 = 23:77$ , y 30,80 kg de AEROSIL® R 972 con una máquina rotor-estator Conti TDS con una tasa de cizallamiento de  $20000 \text{ s}^{-1}$ .

Ejemplo 5b:

- 5 Esta dispersión se divide a continuación en tres corrientes parciales, se somete a presión, y las corrientes parciales se descomprimen a través de una tobera de diamante a un punto de colisión común, presentando las corrientes parciales respectivamente un ángulo de  $120^\circ$  y una velocidad de  $700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La dispersión obtenida de este modo se moltura a continuación de nuevo bajo las mismas condiciones.

- 10 El diámetro de partícula medio (valor mediano) de la dispersión obtenida presenta un valor determinado por medio de fotodispersión dinámica de 82 nm.

Ejemplo 6: producción de un esmalte

Se produce un esmalte con la composición mostrada en la tabla 2. Éste se pulveriza sobre una chapa DT con esmaltado negro, se seca 24 horas a temperatura ambiente, y a continuación 2 horas a  $70^\circ\text{C}$ . El esmalte muestra una turbidez reducida con buena resistencia a arañazos.

- 15 Tabla 2: esmalte (datos en partes en peso [g])

Dispersion del ejemplo 1	33
Macrynal SM 565, 70%	122
Acetato de metoxipropilo	0,5
Acetato de butilo	3
Solvesso 100	4
Xileno	5,4

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de una dispersión de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con un diámetro de partícula medio de un máximo de 100 nm mediante una molturación de una dispersión previa que contiene

- 5 a) un 10 a un 50 % en peso de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente, que
- o están agregadas al menos parcialmente,
  - o presentan una humectabilidad de etanol de 25 a 45,
  - o están unidas a través de enlaces Si-O-Si con el componente de modificación de superficie, y presentan aún grupos reactivos en su superficie,
- 10 b) al menos un glicolmonoéter de la fórmula general A
- $$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{-O}-(\text{CH}_2)_n\text{-[O}-(\text{CH}_2)_o\text{]}_p\text{-OH (A), con}$$
- m = 0, 1, 2 o 3;
- n, o = 2, 3 o 4;
- p = 0 o 1
- 15 c) al menos un carboxilato de la fórmula general B
- $$\text{H}_{2x+1}\text{C}_x\text{-O-CH}_2\text{-(CHR)-[O-CHR]}_y\text{-O-C(=O)-C}_z\text{H}_{2z+1} \text{ (B) con}$$
- R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>;
- x, z = 1, 2 o 3;
- y = 0 o 1;
- 20 d) siendo la proporción molar A/B 10:90 a 40:60, y siendo m, n, o, p, x, y y z independientes entre sí,
- e) estando constituida la fase líquida de la dispersión previa por al menos un glicolmonoéter de la fórmula general A, y al menos un carboxilato de la fórmula general B durante la molturación a alta presión, y
- f) llevándose a cabo la molturación dividiéndose la dispersión previa al menos en dos corrientes parciales, exponiéndose éstas a una presión de 50 a 500 MPa, y descomprimiéndose a través de una tobera
- 25 respectivamente a un punto de colisión común.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de dióxido de silicio empleadas, modificadas superficialmente, son de origen pirógeno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se emplea H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH.

30 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea H<sub>3</sub>C-O-CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>.

5.- Dispersión de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con un diámetro de partícula medio de un máximo de 100 nm, que presentan grupos reactivos en forma de grupos OH, que reaccionan con los componentes de la fase líquida bajo formación de enlaces covalentes, iónicos o coordinativos, estando constituida la fase líquida por al menos un glicolmonoéter de la fórmula general

35 H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>]<sub>p</sub>-OH (A)  
con m = 0,1,2 o 3; n, o = 2,3 o 4, p = 0 o 1

y al menos un carboxilato de la fórmula general  $H_{2x+1}C_x-O-CH_2-(CHR)-[O-CHR]_y-O-C(=O)-C_zH_{2z+1}$  (B) con  $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ;  $x, z = 1, 2$  o  $3$ ,  $y = 0$  o  $1$ , obtenible conforme al procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5.

- 5 6.- Procedimiento para la producción de granulados de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente, en el que se separa la fase líquida de la dispersión según la reivindicación 5.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se emplean partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente con una superficie BET de 40 a 200  $m^2/g$  y una humectabilidad de metanol de 30 a 40, que se obtienen mediante reacción de partículas de dióxido de silicio producidas por vía pirógena con dimetildiclorosilano.
- 10 8.- Granulado de partículas de dióxido de silicio modificadas superficialmente obtenible conforme al procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7.