

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 907**

51 Int. Cl.:

C09C 1/28 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C01B 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 16191644 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3156459**

54 Título: **Polvo de dióxido de silicio con una longitud de poro grande**

30 Prioridad:

27.04.2011 DE 102011017587

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

14.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MENZEL, FRANK;
HAGEMANN, MICHAEL;
HILLE, ANDREAS y
MAISELS, ARKADI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 693 907 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

Polvo de dióxido de silicio con una longitud de poro grande

5 La invención se refiere a un polvo de dióxido de silicio. La invención se refiere a además un material de aislamiento térmico que contiene este polvo de dióxido de silicio.

10 La hidrólisis ígnea para la producción de dióxido de silicio es un procedimiento conocido desde hace tiempo, realizado a gran escala. En este procedimiento se hace reaccionar un halogenuro de silicio evaporado o gaseoso, hidrolizable, con una llama, que se ha formado mediante la combustión de hidrógeno y un gas que contiene oxígeno. A este respecto, la llama de combustión pone a disposición agua para la hidrólisis del halogenuro de silicio y suficiente calor para la reacción de hidrólisis. Un dióxido de silicio así producido se denomina dióxido de silicio pirogénico.

15 En este proceso se forman en primer lugar partículas primarias, que están prácticamente libres de poros internos. Estas partículas primarias se funden durante el proceso a través de denominados "cuellos de sinterización" para dar agregados que, debido a su estructura tridimensional abierta, son macroporosos.

20 Debido a esta estructura, los polvos de dióxido de silicio producidos de manera pirogénica son materiales de aislamiento térmico ideales, dado que la estructura de agregado provoca una estabilidad mecánica suficiente, que minimiza la transmisión de calor mediante la conductividad de cuerpos sólidos a través de los "cuellos de sinterización" y genera una porosidad suficientemente alta. Al comprimir materiales de aislamiento térmico que contienen dióxido de silicio pirogénico se minimiza además la transmisión de calor mediante convección.

25 En el documento EP-A-199776 se da a conocer un polvo de dióxido de silicio producido de manera pirogénica en forma de partículas primarias agregadas con una superficie STSA de desde 10 hasta 500 m²/g, un efecto de espesamiento con respecto a la superficie STSA de desde 4 hasta 8 mPas·g/m² y un volumen de microporos de desde 0,03 hasta 0,07 cm³/g. Se produce quemando un compuesto de silicio hidrolizable, aire e hidrógeno en un exceso estequiométrico.

30 En el documento US2005/020699 se da a conocer un sol de dióxido de silicio con una superficie BET de 250 m²/g o más y un diámetro de partícula promedio de desde 10 nm hasta 400 nm, que presenta mesoporos con un diámetro unitario y que existe esencialmente de manera no agregada.

35 El objetivo técnico de la presente invención era proporcionar un polvo de dióxido de silicio, que debido a su estructura permita esperar propiedades de aislamiento térmico mejoradas.

40 El objeto de la invención es un polvo de dióxido de silicio en forma de partículas primarias agregadas, que presenta una longitud de poro específica L de desde 2,5 x 10⁵ hasta 4 x 10⁵ m/μg, preferiblemente de 2,8 a 3,5 x 10⁵ m/μg, estando definida L como el cociente del cuadrado de la superficie BET y del volumen de poros acumulado, determinado por medio del método BJH, de desde 2 hasta 50 nm, según la fórmula $L = (BET \times BET) / \text{volumen BJH}$, siendo la superficie BET de 400 a 600 m²/g y el volumen acumulado determinado por medio del método BJH de los poros de desde 2 hasta 50 nm de 0,7 a 0,9 cm³/g.

45 Las partículas primarias son en su mayor parte esféricas, su superficie lisa y presentan solo un número reducido de microporos. Han crecido a través de los cuellos de sinterización de manera firme para dar agregados. Los agregados forman estructuras tridimensionales, abiertas, que determinan la microporosidad.

50 El polvo según la invención puede presentar, condicionado por las sustancias utilizadas o el procedimiento de producción, porcentajes reducidos de impurezas. Por regla general, el contenido en SiO₂ es de al menos el 99% en peso, preferiblemente al menos el 99,5% en peso.

En una forma de realización especial, la superficie BET asciende a de 450 a 550 m²/g.

55 Además, puede resultar ventajoso que el volumen acumulado determinado por medio del método BJH de los poros de desde 2 hasta 50 nm del polvo de dióxido de silicio presenta un valor de desde 0,80 hasta 0,85 cm³/g.

60 En una forma de realización adicional de la invención, el polvo de dióxido de silicio presenta un volumen de microporos determinado por medio de t-plot de desde 0,030 hasta 0,1 cm³/g, preferiblemente de 0,035 a 0,070 cm³/g.

La anchura de poro media del polvo de dióxido de silicio asciende preferiblemente a de 6 a 9 nm. La mediana de la distribución numérica de los diámetros de partícula primaria D₅₀ asciende preferiblemente a de 4 a 6 nm y el intervalo del 90% de la distribución numérica de los diámetros de partícula primaria a de 1,5 a 15 nm.

65

El polvo de dióxido de silicio según la invención puede obtenerse encendiendo en un quemador una mezcla de gases que contiene un compuesto de silicio oxidable y/o hidrolizable, hidrógeno y un gas que contiene oxígeno 1, preferiblemente aire 1, y llevando la combustión de la llama a una cámara de reacción, añadiendo a la cámara de reacción adicionalmente gas que contiene oxígeno 2, preferiblemente aire 2, tratando a continuación el sólido obtenido dado el caso con vapor de agua, separándolo de las sustancias gaseosas, siendo aplicable que

a) en el quemador

el cociente I de la cantidad suministrada de oxígeno y la cantidad de oxígeno necesaria estequiométricamente es de 2,20 a 3,00 y

el cociente II de la cantidad suministrada de hidrógeno y la cantidad de hidrógeno necesaria estequiométricamente es de 1,00 a 1,30 y

la velocidad de salida v de la mezcla de gases desde el quemador es de 10 a 100 ms^{-1} , preferiblemente de 30 a 60 ms^{-1}

b) en la cámara de reacción,

el cociente III de la cantidad suministrada en total de oxígeno y la cantidad de oxígeno necesaria estequiométricamente es de 2,50 a 3,80 y el cociente III/cociente I es de 1,1 a 1,5.

Resulta esencial mantener las cantidades utilizadas definidas por los cocientes y su relación, junto con una alta velocidad de salida, para obtener el polvo de dióxido de silicio según la invención.

La cantidad de oxígeno necesaria estequiométricamente está definida como la cantidad de oxígeno, que es necesaria para convertir al menos los compuestos de silicio en dióxido de silicio y eventualmente hidrógeno todavía presente.

La cantidad de hidrógeno necesaria estequiométricamente está definida como la cantidad de hidrógeno, que es necesaria para convertir al menos el cloro contenido en los compuestos de silicio en cloruro de hidrógeno.

Como compuesto de silicio puede utilizarse preferiblemente al menos uno del grupo que consiste en SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HSiCl_3 , H_2SiCl_2 , $\text{H}_3\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)\text{SiCl}_3$ y $(\text{H}_3\text{C})_x\text{Cl}_{3-x}\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_y\text{Cl}_{3-y}$ siendo $\text{R}=\text{CH}_3$ y $x+y =$ de 2 a 6. De manera especialmente preferible puede utilizarse SiCl_4 o una mezcla de SiCl_4 y CH_3SiCl_3 .

Tras la separación de las sustancias gaseosas, el polvo de dióxido de silicio puede tratarse con vapor de agua. Este tratamiento sirve en primera línea para separar los grupos que contienen cloruro adheridos en el caso de utilizar sustancias utilizadas que contienen cloro eventualmente a la superficie de las partículas. Al mismo tiempo, este tratamiento reduce el número de aglomerados. El procedimiento puede realizarse de manera continua, tratando el polvo con vapor de agua, dado el caso junto con aire, en corriente paralela o contracorriente. La temperatura a la que tiene lugar el tratamiento con vapor de agua asciende a entre 250 y 750°C , prefiriéndose valores de desde 450 hasta 550°C .

Un objeto adicional de la invención es un material de aislamiento térmico, que contiene el polvo de dióxido de silicio según la invención. Además, el material de aislamiento térmico puede contener opacificantes y/o aglutinantes.

Ejemplos

Determinaciones analíticas

La superficie BET se determina según la norma DIN ISO 9277. En las normas DIN 66134 y DIN 66135 se describen procedimientos BJH y procedimientos t-plot. A este respecto, en el procedimiento t-plot se usa la ecuación de grosor de capa

$$t = (26,6818 / (0,0124806 - \log(p/p_0)))^{0,4}, \text{ siendo } p = \text{presión del gas y}$$

$p_0 =$ presión de vapor de saturación del adsorbato a la temperatura de medición, ambos con la unidad Pa.

Los diámetros de partícula primara se determinan con un analizador de tamaño de partícula TGZ 3 de la empresa Zeiss mediante el análisis de imágenes de MET, que se registraron con un aparato de la empresa Hitachi (H 7500) y una cámara CCD de la empresa SIS (MegaView II). El aumento de la imagen para la evaluación asciende a 30000:1 con una densidad de píxeles de 3,2 nm. El número de las partículas evaluadas asciende aproximadamente a 10000. La preparación tiene lugar según la norma ASTM 3849-89.

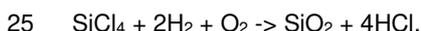
Ejemplo 1: Se evaporan 112 kg/h de tetracloruro de silicio y se pasa por medio de nitrógeno a la cámara de mezclado de un quemador. Al mismo tiempo se añaden 35 Nm³/h de hidrógeno y 190 Nm³/h de aire 1 a la cámara de mezclado. La mezcla se enciende y se lleva la combustión en una llama a una cámara de reacción. La velocidad de salida desde el quemador asciende a 53,0 ms⁻¹. Adicionalmente se introducen 50 Nm³/h de aire 2 en la cámara de reacción. Los gases de reacción y el dióxido de silicio generado se succionan mediante la aplicación de una subpresión mediante un sistema de enfriamiento y a este respecto se enfrían hasta valores de entre 100 y 160°C. En un filtro o ciclón se separa el sólido de la corriente de gases residuales y a continuación se trata a una temperatura de 560°C con vapor de agua.

El ejemplo 2 se realiza de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo, se añaden 30,7 Nm³/h de hidrógeno y 168 Nm³/h de aire 1 a la cámara de mezclado. La velocidad de salida desde el quemador asciende a 47,2 ms⁻¹.

El ejemplo 3 (ejemplo comparativo) se realiza de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo, se añaden 26 Nm³/h de hidrógeno y 170 Nm³/h de aire a la cámara de mezclado. La velocidad de salida desde el quemador asciende a 46,6 ms⁻¹.

En la tabla 1 se exponen las sustancias utilizadas y las magnitudes calculadas a partir de las mismas. Los valores fisicoquímicos de los polvos de dióxido de silicio obtenidos se exponen en la tabla 2. Como ejemplos adicionales sirven los polvos de dióxido de silicio que pueden obtenerse comercialmente AEROSIL[®] 300 (C1) y AEROSIL[®] 380 (C2), ambos de Evonik Degussa; Cab-O-Sil[®] EH5 (C3) de Cabot; RELOSIL QS 30 (C4) de Tokuyama y HDK[®] 40 (C5) de Wacker.

El cálculo de los cocientes I-III se mostrará para el ejemplo 1. La ecuación de reacción de base es:



Por tanto, por mol de SiCl₄ se necesitan 2 moles de hidrógeno y 1 mol de oxígeno.

Se queman 112,0 kg (0,659 kmol) de SiCl₄ con 35 Nm³ de hidrógeno y 190 Nm³ de aire, correspondiente a 39,9 Nm³ de oxígeno.

De manera correspondiente, la demanda de hidrógeno necesaria estequiométricamente es de 2 x 0,659 kmol = 1,318 kmol = 29,54 Nm³ de hidrógeno. Con ello se obtiene el cociente II como 35/29,54 = 1,18.

La demanda de oxígeno estequiométrico se compone de

la parte (a), que se necesita para formar el dióxido de silicio, y

la parte (b), que se necesita para convertir el hidrógeno en exceso en agua.

Se calcula para el ejemplo anterior de la siguiente manera:

Parte a): formación de SiO₂ = 0,659 kmol = 14,77 Nm³ de O₂

Parte b): H₂O a partir de la cantidad de hidrógeno sin reaccionar con SiCl₄:

35 Nm³ de H₂ - 29,54 Nm³ de H₂ = 5,46 Nm³ de H₂ sin reaccionar

Según H₂ + 0,5 O₂ → H₂O se necesita una cantidad de 5,46/2 = 2,23 Nm³ de O₂.

Demanda de oxígeno estequiométrico = partes (a + b) = (14,77 + 2,23) Nm³ de O₂ = 17 Nm³ de O₂. Con ello se obtiene el cociente I como (190 * 0,21) Nm³ de O_{2utilizado}/17 Nm³ de O_{2necesario} como 2,70.

En el procedimiento se introduce adicionalmente aire en la cámara de reacción. De este modo no varía la demanda de oxígeno estequiométrico. El cociente III se calcula a partir de la cantidad de oxígeno introducida en total, quemador más cámara de reacción, a partir de (190 + 50) * 0,21 Nm³ de O_{2utilizado}/17 Nm³ de O_{2necesario} como 3,41 y el cociente III/I como 1,26.

La figura 1 muestra la longitud de poro de los polvos de dióxido de silicio según la invención 1 y 2 y de los ejemplos adicionales 3 y C1 a C5. Puede reconocerse la longitud de poro claramente mayor de los polvos de dióxido de silicio según la invención.

Tabla 1: Sustancias utilizadas y condiciones de utilización

| Ejemplo | | 1 | 2 | 3 |
|-------------------|--------------------|-------|-------|-------|
| SiCl ₄ | kg/h | 112,0 | 112,0 | 112,0 |
| H ₂ | Nm ³ /h | 35,0 | 30,7 | 26,0 |
| Aire 1 | Nm ³ /h | 190,0 | 168,0 | 170,0 |
| Aire 2 | Nm ³ /h | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| v | ms ⁻¹ | 53,0 | 47,2 | 46,6 |
| Cociente | | | | |
| I | | 2,70 | 2,39 | 2,42 |
| II | | 1,18 | 1,04 | 0,88 |
| III | | 3,41 | 3,10 | 3,13 |
| III/I | | 1,26 | 1,30 | 1,29 |

Tabla 2: Propiedades fisicoquímicas

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|--|-----------|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Superficie BET | 482 | 496 | 419 | 286 | 381 | 386 | 368 | 364 |
| Desorción BJH* | | | | | | | | |
| Volumen de poros acumulado | 0,81 | 0,84 | 0,52 | 1,02 | 1,34 | 0,69 | 0,73 | 0,68 |
| Superficie de poros acumulada | 356 | 370 | 234 | 272 | 354 | 314 | 294 | 285 |
| Anchura de poro media | 7,1 | 7,1 | 5,7 | 14,3 | 14,2 | 7,3 | 8,2 | 7,8 |
| Diámetro de poro medio | 9,1 | 9,0 | 8,87 | 14,9 | 15,1 | 8,7 | 9,9 | 9,5 |
| (BET x BET) volumen de poros acumulado según BJH | 2,86 | 2,94 | 3,39 | 0,80 | 1,08 | 2,17 | 1,86 | 1,94 |
| t-plot | | | | | | | | |
| Volumen de microporos | 0,035 | 0,034 | 0,066 | 0,013 | 0,025 | 0,016 | 0,009 | 0,013 |
| Superficie de microporos | 82 | 81 | 149 | 36 | 63 | 44 | 31 | 38 |
| Superficie externa | 400 | 415 | 270 | 250 | 318 | 342 | 338 | 326 |
| Diámetro de partícula primaria ^{&} | | | | | | | | |
| Mediana | 4,4 | 4,9 | 6,3 | | | n.d. | | |
| Intervalo del 90% | 2,91-8,83 | 2,70-9,50 | 3,85-10,60 | | | n.d. | | |

* 2-50 nm; & distribución numérica; n.d. = no determinado

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Polvo de dióxido de silicio en forma de partículas primarias agregadas, caracterizado porque presenta una longitud de poro específica L de desde $2,5 \times 10^5$ hasta 4×10^5 m/ μ g, estando definida L como el cociente del cuadrado de la superficie BET y el volumen de poros acumulado, determinado por medio del método BJH, de desde 2 hasta 50 nm, según la fórmula $L = (\text{BET} \times \text{BET})/\text{volumen BJH}$, siendo la superficie BET de 400 a 600 m²/g y el volumen acumulado determinado por medio del método BJH de los poros de desde 2 hasta 50 nm de 0,7 a 0,9 cm³/g.
- 10 2.- Polvo de dióxido de silicio según la reivindicación 1, caracterizado porque el volumen de microporos determinado por medio de t-plot es de 0,030 a 0,10 cm³/g.
- 3.- Material de aislamiento térmico que contiene el polvo de dióxido de silicio según las reivindicaciones 1 o 2.

15

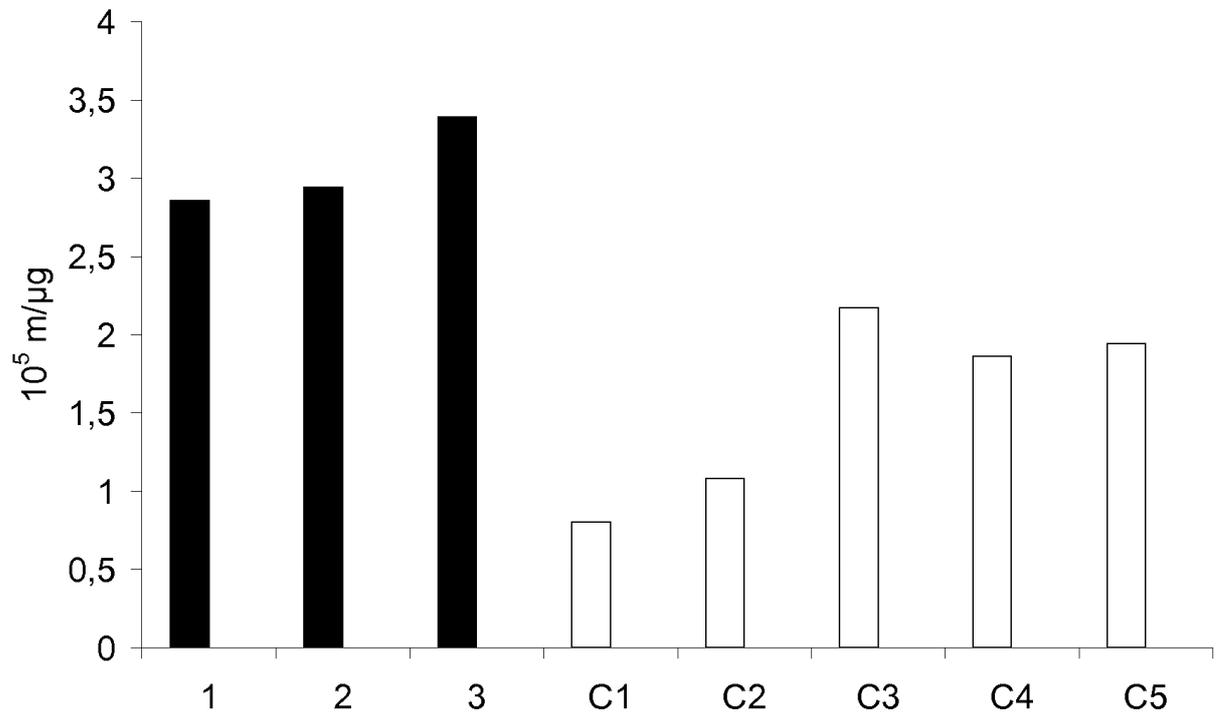


Figura 1