



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 434**

51 Int. Cl.:
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02028312 .3**
96 Fecha de presentación : **17.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1431338**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Ácido silícico revestido y con textura tridimensional.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2010

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es: **Meyer, Jürgen;**
Spitznagel, Kurt y
Christian, Hans-Dieter

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 341 434 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

Ácido silícico revestido y con textura tridimensional.

5 El invento se refiere a un ácido silícico revestido y con textura tridimensional, a un procedimiento para su producción, así como a su utilización.

A partir del documento de patente alemana DE 24 14 478 se conoce un ácido silícico estructurado a modo de aerogel. Este ácido silícico se produce incorporando agua en un ácido silícico pirógeno dispersado en aire, mediando
10 distribución uniforme, y secando la mezcla pulverulenta que se ha obtenido.

Este ácido silícico presenta la desventaja de que tiene una fuerte tendencia a la sedimentación y es desde redispersable sólo con dificultades hasta no redispersable.

15 El documento DE 15 92 863 describe unos ácidos silícicos de precipitación modificados con radicales orgánicos, que por ejemplo están revestidos con una cera y se pueden emplear como agentes de mateado.

Estos ácidos silícicos conocidos presentan una mala transparencia en diferentes sistemas de barnices. A causa del alto contenido de humedad, estos ácidos silícicos no se pueden emplear en sistemas de poliuretanos que se endurecen por la humedad. Los sistemas de barnices difícilmente mateables, tales como los sistemas de barnices de poliuretanos y epoxídicos, no se pueden matear satisfactoriamente con los ácidos silícicos conocidos.

Subsiste por consiguiente la misión de producir un ácido silícico que no presente estas desventajas.

25 Es objeto del invento un ácido silícico revestido y con textura tridimensional. Éste puede tener un contenido de carbono de 1 a 30% en peso.

El ácido silícico conforme al invento puede tener una superficie específica según BET de 80 a 450 m²/g. Éste puede tener una densidad apisonada de 10 a 100 g/l. El índice de DBP puede ser de 2,4 a 3,8.

30 Una suspensión acuosa al 4% del ácido silícico conforme al invento puede tener un valor del pH de 6 a 8.

El concepto “revestido y con textura tridimensional” significa que el producto final tiene una estructura tridimensional más alta que la del producto de partida y adicionalmente está revestido. El ácido silícico revestido y con textura tridimensional tiene un índice de DBP más alto que el del ácido silícico de partida.

40 El ácido silícico revestido y con textura tridimensional conforme al invento se puede producir rociando con agua y con un agente de revestimiento un ácido silícico pirógeno dentro de un apropiado recipiente de mezcladura, mediando mezcladura, a continuación moliéndolo y después de ello secándolo.

Como ácido silícico pirógeno se puede emplear cualquier ácido silícico pirógeno que se conozca.

45 En una forma de realización preferida del invento, se pueden emplear los ácidos silícicos pirógenos de acuerdo con la Tabla 1.

Se conocen ácidos silícicos pirógenos a partir de la Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de la química técnica], 4ª edición, tomo 21, páginas 464 y siguientes (1982). Ellos se preparan mediante la hidrólisis a la llama (= ígnea), en la que un compuesto evaporable de un metal o respectivamente de un metaloide, tal como por ejemplo tetracloruro de silicio, se quema en una llama con gases que contienen hidrógeno y
50 oxígeno.

55 (Tabla pasa a página siguiente)

60

65

Tabla 1

Datos físicos y químicos de AEROSIL

Método de ensayo	AEROSIL 90	AEROSIL 130	AEROSIL 150	AEROSIL 200	AEROSIL 300	AEROSIL 380	AEROSIL OX 50	AEROSIL TT 600
Comportamiento frente al agua	Hidrófilo							
Aspecto	Polvo blanco suelto							
Superficie específica según BET ¹⁾	m ² /g	90±15	130±25	150±15	200±25	300±30	380±30	5±15
Tamaño medio de las partículas primarias	nm	20	16	14	12	7	7	40
Densidad apisonada								
Valor aproximado ²⁾	g/l	80	50	50	50	50	50	130
Material densificado (Adición "V")	g/l	120	120	120	120	120	120	
Material VV	g/l			50/75	50/75	50/75		
[adición "VV"), ¹²⁾	g/l				120	120		
Pérdida por desecación ³⁾ (2 horas a 105°C) al abandonar la fábrica suministradora	%	<1,0	<1,5	<0,5 ⁹⁾	<1,5	<1,5	<2,0	<1,5
Pérdida por calcinación ⁴⁾⁷⁾ (2 horas a 1.000°C)	%	<1	<1	<1	<1	<2	<2,5	<1
Valor del pH ⁵⁾		3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,7-4,7	3,8-4,8
SiO ₂ ⁸⁾	%	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8	>99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	%	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
TiO ₂ ⁸⁾	%	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
HCl ^{8) 10)}	%	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Residuo de tamizado ⁸⁾ (según Mockler, 45 µm)	%	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Tamaño del envase (neto) ¹¹⁾	kg	10	10	10	10	10	10	10

- 1) apoyándose en la norma DIN 66131
- 2) apoyándose en las normas DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (no tamizado)
- 3) apoyándose en las normas DIN ISO 787/II, ASTM D 280. JIS K 5101/21
- 4) apoyándose en las normas DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) apoyándose en las normas DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) apoyándose en las normas DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20
- 7) referido a la sustancia secada durante 2 horas a 105 °C
- 8) referido a la sustancia calcinada durante 2 horas a 1.000 °C
- 9) envase especial protector contra la humedad
- 10) el contenido de HCl es una parte componente de la pérdida por calcinación
- 11) el material V se suministra en sacos de 20 kg
- 12) el material VV (doblemente densificado) es suministrado en el momento actual exclusivamente por la fábrica Werk Rheinfelden

ES 2 341 434 T3

De los ácidos silícicos pirógenos que se exponen en la Tabla 1 se pueden emplear de manera preferida todos los tipos de Aerosil con excepción del AEROSIL OX50, también las variantes no densificadas.

5 Como agente de revestimiento se pueden emplear ceras en forma de dispersiones o emulsiones acuosas y/o polislloxanos modificados con radicales orgánicos.

Las dispersiones o emulsiones acuosas de ceras utilizables conforme al invento pueden contener las siguientes ceras:

10

- Ceras de homopolímeros y copolímeros de polietileno; peso molecular medio numérico 700 - 10.000 g/mol, con un punto de goteo de 80 - 140°C.

15

- Ceras de PTFE; un poli(tetrafluoroetileno) con un peso molecular comprendido entre 30.000 y 2.000.000 g/mol, en particular entre 100.000 y 1.000.000 g/mol.

20

- Ceras de homopolímeros y copolímeros de polipropileno; peso molecular medio numérico 700 - 10.000 g/mol, con un punto de goteo de 80 - 160°C.
- Ceras de amidas, preparadas mediante reacción de amoníaco o etilendiamina con ácidos grasos saturados e insaturados. En el caso de los ácidos grasos se trata, por ejemplo, de ácido esteárico, del ácido graso de sebo, de ácido palmítico o de ácido erúxico,

25

- Parafinas de FT (acrónimo de Fischer - Tropsch); peso molecular medio numérico 400 - 800 g/mol, con un punto de goteo de 80 - 125°C.

30

- Ceras montánicas, incluyendo ceras de ácidos y ésteres con una longitud de la cadena de hidrocarburo del ácido carboxílico de C_{22} - C_{36} . En los casos de las ceras de ésteres se trata de unos productos de reacción de los ácidos montánicos con alcoholes univalentes o plurivalentes, tales como por ejemplo etanodiol, butano-1,3-diol o propano-1,2,3-triol.

35

- Ceras naturales, tales como por ejemplo cera de carnauba o cera de candelilla.
- Parafinas macro- o microcristalinas que resultan en el caso de la refinación de un petróleo. Los puntos de goteo de las parafinas están situados entre 45 y 65°C y los de las ceras microcristalinas entre 73 y 100°C.
- Ésteres de sorbitán de alcoholes montánicos.

40

Además se pueden utilizar:

45

- Un homo- o copolímero de α -olefinas de C_2 - C_{18} , preparado mediante catálisis con un compuesto metálico de Ziegler así como, en calidad de sustancias auxiliares, una o varias otras ceras, seleccionadas entre el conjunto formado por:

50

- ceras de PE,
- ceras de PTFE,
- ceras de PP,

55

- ceras de amidas,
- parafinas de FT,
- ceras montánicas,

60

- ceras naturales,
- parafinas macro- y microcristalinas,
- ceras de poliolefinas polares o

65

- ésteres de sorbitán.

ES 2 341 434 T3

El homo- o copolímero de α -olefinas C_2 - C_{18} , preparado mediante una catálisis con un compuesto de Ziegler y metaloceno, tiene de manera preferida las siguientes propiedades:

Punto de goteo (T_p): 80 - 165°C 90 - 155°C

Índice de ácido (SZ): 0 - 50 mg de KOH/g

Densidad: 0,87 - 1,03 g/cm³

Viscosidad de la masa fundida a 170°C: 10 - 100.000 mPas.

Como ceras de poliolefinas entran en consideración homopolímeros de etileno o propileno o copolímeros de etileno o propileno, uno con otro o con una o varias otras 1-olefinas.

Los polisiloxanos utilizables conforme al invento pueden ser:

Una emulsión del tipo de aceite en agua de

- Polisiloxanos modificados con radicales orgánicos (modificación orgánica: con alcoholes C_2 a C_8 y poliéteres de OE/OP = óxido de etileno/óxido de propileno)
- Peso molecular medio ponderado aproximado M_w : de 1.000 a 5.000 g/mol
- (rellenas con un ácido silícico hidrófobo) contenido de sustancias activas de la emulsión: aproximadamente 20%.

Puesto que el volumen del ácido silícico disminuye solo de una manera ligera al efectuar la incorporación del agua y del agente de revestimiento, hay que suponer que se conserva en lo esencial la asociación, originalmente existente, de las partículas primarias del ácido silícico pirógeno dispersado en aire. Mediante la carga con agua y con el agente de revestimiento se llega probablemente a una disolución incipiente de la superficie del ácido silícico, de manera tal que aquí se presenta un ácido silícico disuelto. Éste, al efectuar la subsiguiente desecación, enmasilla a las partículas primarias en sus sitios de contacto.

Resulta, por lo tanto, mediante una carga deliberada con agua y con el agente de revestimiento y mediante una subsiguiente desecación a partir de un ácido silícico pirógeno, una sustancia estable al dispersar correspondiente a los aerogeles de Kistler, con un alto volumen de macroporos y con una densidad aparente (un peso a granel) muy pequeña(o).

Se comprobó, además, que la estructura aparente existente antes de la incorporación del agua y del agente de revestimiento, determinada mediante la densidad de empaquetamiento del ácido silícico pirógeno en aire, que pasa a expresarse por su densidad aparente (peso a granel) tiene una manifiesta influencia sobre el producto accesible según el procedimiento conforme al invento. Cuanto más voluminoso sea el producto de partida, en forma tanto más voluminosa precipita el producto final.

Se ha manifestado como conveniente que para la producción de los productos conformes al invento se empleen unos ácidos silícicos pirógenos con una densidad apisonada de 10 a 130, de manera preferida de 15 a 80, en particular situada en torno a 20 g/l.

Además de esto, se manifiesta como ventajoso escoger un ácido silícico pirógeno con una superficie específica grande y por consiguiente con unas pequeñas partículas primarias. De acuerdo con una favorable forma de realización del procedimiento conforme al invento, se emplean unos ácidos silícicos con unas superficies específicas según BET comprendidas entre 100 y 480, en particular entre 250 y 410 m²/g.

Una mojadura total de las partículas primarias se puede conseguir ya cuando se incorpora de 5 a 20, en particular de 7 a 15% en peso de agua y del agente de revestimiento, mediando distribución uniforme en el ácido silícico. Puesto que el agua incorporada ha de ser eliminada de nuevo por desecación, por motivos económicos se pretende una cantidad de agua lo más pequeña que sea posible. La cantidad necesaria depende sin embargo en cierto grado del modo de efectuar la incorporación.

La constitución de textura tridimensional de acuerdo con el procedimiento conforme al invento se puede favorecer apreciablemente, cuando al agua y al agente de revestimiento se les añaden unos compuestos que reaccionen de modo básico, tales como, por ejemplo, amoníaco, los hidróxidos de sodio y de potasio, aminas solubles en agua, un vidrio soluble y otros productos. Las cantidades añadidas se escogen en este contexto convenientemente de tal manera que en el agua se ajuste un valor del pH de 7 a 14, de manera preferida de 8 a 12, y en particular de 10 a 11.

ES 2 341 434 T3

Los álcalis empleados actúan como agentes solubilizantes para el ácido silícico y dan lugar a una elevación de la macroporosidad de los productos del procedimiento.

5 En vez de compuestos alcalinos, se pueden añadir al agua y al agente de revestimiento también ácido silícico libre o ácidos silícicos hidrolíticos y/o sustancias que ponen en libertad álcalis.

10 Un ácido silícico libre, producido por ejemplo por una acidificación o un intercambio iónico de soluciones de silicatos o mediante un desdoblamiento por hidrólisis de compuestos orgánicos de silicio, por ejemplo del silicato de tetrametilo, favorece en efecto asimismo la constitución de una textura tridimensional. Una sustancia que libera por hidrólisis álcalis y ácidos silícicos es, por ejemplo, el metil-siliconato de sodio.

15 La distribución uniforme del agua y del agente de revestimiento en el ácido silícico se puede llevar a cabo mediante incorporación gota a gota o incorporación por rociadura en el ácido silícico, que se está moviendo mezclando a unas temperaturas del ácido silícico comprendidas entre 20 y 100, de manera preferida de 40 a 70, en particular de 50 a 60°C. El movimiento mezclador se efectúa convenientemente mediante agitación.

Una variante adicional de la incorporación del agua consiste en que el agua y el agente de revestimiento se incorporan por rociadura en una corriente de masa fluidizada, por ejemplo con un tubo de caída, del ácido silícico.

20 Además, se ha manifestado como ventajoso llevar a cabo la carga con agua a unas temperaturas moderadamente elevadas. Esto se puede realizar, o bien calentando previamente el agua que se ha de incorporar junto con el agente de revestimiento o con el ácido silícico o con ambos componentes. De esta manera, el agua que se ha de incorporar junto con el agente de revestimiento puede tener una temperatura comprendida entre 20 y 100, de manera preferida entre 50 y 100, en particular entre 90 y 100°C.

25 La constitución de textura tridimensional se puede favorecer también por un tratamiento con vapor durante breve tiempo del ácido silícico cargado en el espacio cerrado. El tratamiento con vapor conduce a una distribución especialmente buena del agua. En tal contexto se ha manifestado como favorable tratar con vapor el ácido silícico cargado con agua, antes de la desecación en el recipiente cerrado, durante aproximadamente 5 a 60, de manera a preferida durante 10 a 30, en particular en torno a 20 minutos, a unas temperaturas que llegan hasta el punto de ebullición del agua, de manera preferida de 50 a 80, en particular en torno a 60°C.

30 Una posibilidad adicional para el mejoramiento de la distribución del agua y del agente de revestimiento consiste en que el ácido silícico, cargado con agua y con el agente de revestimiento, se muele por ejemplo en molinos de púas o de chorros de aire.

40 Entonces se seca, siendo fijada presumiblemente la textura tridimensional previamente formada a través de las partículas primarias disueltas incipientemente en la superficie o respectivamente ocupadas en la superficie con un ácido silícico libre.

El modo de realizar la desecación es poco crítico.

45 La mezcla preparada de ácido silícico y de agua y del agente de revestimiento, que en el aspecto fenomenológico se iguala siempre a un polvo seco, se pueden secar por ejemplo en secaderos de estantes, de platos, de Büttner (turbosecaderos), de corrientes circulantes o de microondas. El ácido silícico, cargado con agua y con el agente de revestimiento, se puede moler y secar, sin embargo, también, mediando ahorro de una etapa de procedimiento separada, en un molino de chorros de vapor o de aire.

50 Siempre que se lleve a cabo una desecación por separado de la mezcla pulverulenta que se ha obtenido después de haber cargado con agua y con el agente de revestimiento, se puede hacer seguir una molienda en seco en un molino de púas o de chorros de aire.

El ácido silícico conforme al invento se puede emplear como agente de mateado en barnices. En tal contexto, éste presenta las siguientes ventajas:

- 55
- no experimenta ninguna sedimentación, o respectivamente posee una ligera redispersabilidad,
 - no presenta ningún perjuicio de la eficiencia de mateado,
 - 60 • un mejoramiento de la háptica,
 - se hacen posibles unos barnices claros con una alta transparencia,
 - tiene unos bajos contenidos de humedad y, por lo tanto, se puede emplear en sistemas de PU (sistemas de poliuretanos) que son endurecidos por la humedad,
 - 65 • su reología es mejor, puesto que es menos tixótropo.

ES 2 341 434 T3

En particular, el ácido silícico conforme al invento se puede emplear en barnices de poliuretanos.

Ejemplos

Producción del ácido silícico revestido y con textura tridimensional conforme al invento

Se emplea el ácido silícico pirógeno e hidrófilo (Aerosil 300) con las siguientes propiedades físicas y químicas:

Superficie específica según BET [m^2/g]:	290,0
Valor del pH:	4,2
Densidad apisonada [g/l]:	35
Pérdida por desecación [%]:	0,8
Índice de DBP [%]:	305,0
Contenido de C [%]:	0

Como recipiente mezclador se utiliza un mezclador de reja de arado. El agente de revestimiento se aplica por rociadura a la temperatura ambiente con una boquilla para dos materiales.

Como agente de revestimiento se emplean los siguientes productos:

Agente de revestimiento A

El agente de revestimiento A es conocido a partir del documento de solicitud de patente europea EP 0 341 383 A2. Éste es una emulsión de una cera y se prepara de la siguiente manera:

La producción de la emulsión de cera se efectúa dentro de un autoclave calentable con vapor y equipado con un dispositivo dispersador. En éste se disuelven primeramente a 100°C 4,8 partes en peso de un alquil-poliglicol-éter (Marlowet® GFW) en 81,0 partes en peso de agua a aproximadamente 100°C .

A continuación se añaden 14,2 partes en peso de una cera de polietileno de baja presión y se calientan a 130°C . Al alcanzarse los 130°C se conecta el dispositivo dispersador, y se dispersa durante 30 minutos. Durante este período de tiempo la temperatura se mantiene entre 130 y 140°C . Después de haber desconectado el dispositivo dispersador y de haber enfriado a alrededor de 110°C , se descarga la emulsión terminada.

La cera de polietileno utilizada es caracterizada por los siguientes índices característicos:

Peso molecular medio	1.000
Punto de solidificación	100 - 104 °C
Punto de goteo	110 - 117 °C
Densidad (g/cm^3)	0,93

La emulsión, después de esto, se ajusta al deseado valor del pH.

Agente de revestimiento B

El agente de revestimiento B es conocido a partir del documento EP 0 341 383 A2. Éste es una emulsión de una cera y se prepara de la siguiente manera:

La producción de la emulsión de cera se efectúa dentro de un autoclave calentable con vapor y equipado con un dispositivo dispersador. En ésta se disuelven primeramente a 100°C 4,8 partes en peso de un alquil-poliglicol-éter (Marlowet® GFW) en 81,0 partes en peso de agua a aproximadamente 100°C .

ES 2 341 434 T3

A continuación se añaden 14,2 partes en peso de una cera de polietileno de baja presión, y se calienta a 130°C. Al alcanzar los 130°C se conecta el dispositivo dispersador y se dispersa durante 30 minutos. Durante este período de tiempo, la temperatura se mantiene entre 130 y 140°C. Después de haber desconectado el dispositivo dispersador y de haber enfriado a alrededor de 110°C, se descarga la emulsión terminada.

La cera de polietileno utilizada es caracterizada por los siguientes índices característicos:

Peso molecular medio	2.700
Punto de solidificación	92 - 96 °C
Punto de goteo	102 - 110 °C
Densidad (g/cm ³)	0,92

La emulsión se ajusta después de esto al deseado valor del pH.

Agente de revestimiento C

El agente de revestimiento C se compone de 656,4 g de una emulsión acuosa de un polisiloxano, que ha sido diluida con 210 g de agua y ajustada al deseado valor del pH.

La emulsión del polisiloxano presenta las siguientes propiedades físicas y químicas:

Forma:	muy viscosa
Color:	blanco
Olor:	débil olor propio
Temperatura de ebullición	aproximadamente 100 °C
Densidad:	aproximadamente 1 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidad en agua:	miscible
Valor del pH	5,5 a 20 °C en el original
Viscosidad, dinámica	aproximadamente 2.300 mPa.s a 25 °C

Agente de revestimiento D

El agente de revestimiento D se compone de 503,0 g de una emulsión acuosa de un éster alquílico y un poli(dimetil-siloxano), que ha sido diluida con 116 g de agua y ajustada al deseado valor del pH.

La emulsión del éster alquílico y del poli(dimetil-siloxano) presenta las siguientes propiedades físicas y químicas:

Forma:	muy viscosa
Color:	blanco
Olor:	olor propio débil
Temperatura de ebullición	aproximadamente 100 °C
Densidad:	aproximadamente 0,95 g/cm ³ a 25 °C
Solubilidad en agua:	miscible
Valor del pH	5,8 a 25 °C en el original
Viscosidad, cinemática:	aproximadamente 40 - 120 mm ² /s a 20 °C método: 4 DIN 53211

ES 2 341 434 T3

Agente de revestimiento E

El agente de revestimiento E se compone de 365,6 g de una emulsión acuosa a base de una cera de éster y de una cera de carnauba, y de 346 g de agua. La mezcla se ajusta al valor del pH 10,6.

La emulsión a base de la cera de éster, de la cera de carnauba, del agente emulsionante y del agua presenta la siguiente composición:

Componentes:	Intervalo de %	N° de CAS
Cera de carnauba	15 - 25 %	8015-86-9
Cera de éster	15 - 25 %	73138-45-1
Agente emulsionante	5 - 10 %	68920-66-1
Agua	40 - 50 %	7732-18-5

La emulsión empleada presenta las siguientes propiedades físicas y químicas:

Aspecto:	líquido
Color:	desde amarillento claro hasta ligeramente parduzco
Olor:	Suave
Punto de ebullición:	comienzo de ebullición a 100 °C
Punto de fusión:	a 0 °C, como el agua (del material sólido aproximadamente 86 °C)
Densidad relativa (agua = 1):	1,01 - 1,02 g/ml a 20 °C
Presión de vapor	23 mbar (a 20 °C), igual que el agua
Valor del pH:	5,0 - 5,6
Solubilidad en agua:	miscible en cualquier relación

Ejemplo comparativo

Como comparación, en el caso del Ejemplo 8, en lugar del agente de revestimiento, se empleó solamente agua (ajustada a carácter alcalino).

TABLA 2

Producción del material humedecido

Denominación	Cantidad de ácido silícico [kg]	Agente de revestimiento	Cantidad del agente de revestimiento [kg]	Valor del pH del agente de revestimiento	Ajuste del valor del pH mediante adición de	Pérdida por desecación del material humedecido
1	2	A	0,938	10,5	NaOH	27,6
2	2	B	0,995	10,5	NH ₄ OH	27,4
3	2	C	0,865	11,3	NH ₄ OH	24,4
4	2	C	1,110	11,2	Vidrio soluble	27,4
5	2	D	0,634	9,8	Vidrio soluble	14,3
6	2	D	1,593	10,8	NaOH	21,4
7	2	E	0,711	10,6	NH ₄ OH	14,6
8	2	sin ejemplos comparativos	0,765	11,5	NH ₄ OH	27,8

ES 2 341 434 T3

TABLA 3

Molienda y desecación del material humedecido

Designación	Equipo de molienda	Caudal de paso en la molienda [kg/h]	Temperatura de desecación [°C]	Duración de la desecación [h]
1	Molino de púas	5	120	15
2	Molino de chorros de gas	7	120	15
3	Molino de chorros de gas	7	120	13
4	Molino de chorros de gas	7	120	12
5	Molino de púas	5	120	12
6	Molino de púas	5	120	15
7	Molino de púas	5	120	10
8	Molino de chorros de gas	7	120	11

TABLA 4

Datos físicos y químicos

Denominación	TV [%]	GV [%]	pH	DBP [%]	SD [g/l]	C [%]	Agente de revestimiento empleado
1	0,8	7,8	6,4	338	26	4,1	A
2	2,5	7,4	6,3	321	29	4,3	B
3	1,6	4,9	6,5	326	24	3,0	C
4	1,6	6,1	6,9	301	25	4,4	C
5	0,8	9,4	6,3	331	23	6,5	D
6	2,0	19,4	7,2	n.D.	46	16,0	D
7	2,7	8,6	7,4	313	26	5,0	E
8	2,3	1,6	6,9	326	22	0	sin el Ejemplo comparativo

Determinación de los datos físicos y químicos característicos

Superficie específica según BET

La superficie específica según BET se determina con nitrógeno, de acuerdo con la norma DIN 66 131.

Densidad apisonada

La determinación de la densidad apisonada se realiza apoyándose en la norma DIN ISO 787/XI.

Fundamentos de la determinación de la densidad apisonada

La densidad apisonada (antes volumen apisonado) es igual al cociente entre la masa y el volumen de un polvo después del apisonamiento en el aparato medidor del volumen en unas condiciones establecidas fijamente. De acuerdo con la norma DIN ISO 787/XI la densidad apisonada se indica en g/cm³. A causa de la muy baja densidad apisonada de los óxidos, se indica sin embargo por nuestra parte el valor en g/l. Además se prescinde de la desecación y del tamizado así como de la repetición del proceso del apisonamiento.

ES 2 341 434 T3

Aparatos para la determinación de la densidad apisonada

Un aparato medidor del volumen apisonado

5 Un cilindro de medición aforado

Una báscula de laboratorio (precisión de lectura 0,01 g)

10 *Realización de la determinación de la densidad apisonada*

200 ± 10 ml de un óxido se cargan dentro del cilindro de medición aforado del medidor de volumen apisonado de tal manera que no queda ningún espacio vacío y la superficie específica es horizontal.

15 La masa de la muestra introducida es determinada con una precisión de 0,01 g. El cilindro de medición aforado con la muestra es introducido en el soporte del cilindro de medición del aparato medidor del volumen apisonado y se apisona 1.250 veces.

20 El volumen del óxido apisonado es leído con una precisión de 1 ml.

Evaluación de la determinación de la densidad apisonada

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

35 *Valor del pH*

El valor del pH se determina en una dispersión acuosa al 4%, en el caso de óxidos hidrófobos en una mezcla de agua y metanol 1:1.

40 *Reactivos para la determinación del valor del pH*

Agua destilada o totalmente desalinizada, pH > 5,5

45 Metanol, p.a. (analíticamente puro)

Soluciones tamponadoras de pH 7,00 pH 4,66

50 *Aparatos para la determinación del valor del pH*

Una báscula de laboratorio, (precisión de lectura 0,1 g)

55 Un vaso de precipitados, capacidad 250 ml

Un agitador magnético

Una barra magnética, longitud 4 cm

60 Un electrodo de pH combinado

Un aparato medidor del pH

65 Una Dispensette, capacidad 100 ml

ES 2 341 434 T3

Prescripción de trabajo para la determinación del valor del pH

La determinación se efectúa apoyándose en la norma DIN/ISO 787/IX:

- 5 Calibración: antes de la medición del valor del pH, el aparato medidor es calibrado con las soluciones tamponadoras. Si se llevan a cabo varias mediciones unas tras de otras, es bastante una única calibración.

10 4 g de un óxido hidrófilo se agitan en un vaso de precipitados que tiene una capacidad de 250 ml, junto con 96 g (96 ml) de agua, ayudándose de una Dispensette, y se agita durante cinco minutos, mientras que el electrodo de pH está sumergido, con un agitador magnético (número de revoluciones, aproximadamente 1.000 min^{-1}).

15 4 g del óxido hidrófobo se empastan en un vaso de precipitados que tiene una capacidad de 250 ml, junto con 48 g (61 ml) de metanol y la suspensión se diluye con 48 g (48 ml) de agua, y se agita durante cinco minutos, mientras que está sumergido el electrodo de pH, con un agitador magnético (número de revoluciones, aproximadamente 1.000 min^{-1}).

Después de haber desconectado el agitador, se lee el valor del pH después de un período de tiempo de permanencia de un minuto. El resultado se registra con un decimal.

20 *Pérdida por desecación*

Al contrario que la pesada inicial de 10 g, mencionada en la norma DIN ISO 787 II, se utiliza para la determinación de la pérdida por desecación una pesada inicial de 1 g.

25 La tapa es colocada encima antes de haber enfriado. No se lleva a cabo una segunda desecación.

30 Aproximadamente 1 g de la muestra se pesa inicialmente, mediando evitación del desprendimiento de polvillo, en una cubetita de báscula secada a 105°C , provista de una tapa esmerilada, con una precisión de 0,1 mg y se seca durante dos horas en el armario de desecación a 105°C . Después del enfriamiento, estando colocada encima la tapa en el aparato desecador, se pesa de retorno sobre un gel azul.

35
$$\% \text{ de pérdida por desecación a } 105^\circ\text{C} = \frac{\text{g de pérdida de peso}}{\text{g de la pesada inicial}} \times 100$$

40 El resultado se registra con un decimal.

Pérdida por calcinación

45 *Aparato para la determinación de la pérdida por calcinación*

Un crisol de porcelana con tapa de crisol

Un horno de mufla

50 Una báscula para análisis (precisión de lectura 0,1 mg)

Un aparato desecador

55 *Realización de la determinación de la pérdida por calcinación*

60 Desviándose de la norma DIN 55 921, se pesan inicialmente, con una exactitud de 0,1 mg, 0,3 - 1 g de la sustancia no secada previamente, en un crisol de porcelana provisto de una tapa de crisol, previamente calcinado, y se calcina en un horno de mufla durante 2 horas a 1.000°C .

Ha de evitarse cuidadosamente un desprendimiento de polvillo. Se ha manifestado como favorable que las muestras pesadas inicialmente se coloquen dentro del horno de mufla todavía frío.

65 Mediante el lento calentamiento del horno se evitan unas turbulencias más fuertes del aire en los crisoles de porcelana.

ES 2 341 434 T3

Después de haber alcanzado los 1.000°C, se sigue calcinando todavía durante 2 horas. A continuación se cubre con una tapa de crisol, y en el crisol se determina la pérdida de peso en el aparato desecador sobre un gel azul.

5 Evaluación de la determinación de la pérdida por calcinación

Puesto que la pérdida por calcinación se refiere a la muestra secada durante 2 h a 105°C, resulta la siguiente fórmula de cálculo:

$$\% \text{ de pérdida por calcinación} = \frac{m_0 \times \frac{100 - TV}{100} - m_1}{m_0 \times \frac{100 - TV}{100}} \times 100$$

m_0 = pesada inicial (en g)

TV = pérdida por desecación (%)

m_1 = peso de la muestra calcinada (g)

El resultado se registra con un decimal.

Índice de DBP

Aparatos para la determinación del índice de DBP

Una báscula con cubeta superior

Un poli(vaso de precipitados) (capacidad 250 ml)

Un plastógrafo de Brabender con unidad de dosificación

Reactivo

Ftalato de dibutilo (calidad técnica)

Realización

1. Comprobación del punto de desconexión

- conectar el plastógrafo sin la bomba dosificadora
- abrir la válvula protectora para la parte de servicio (situada por debajo del presentador visual)
- pulsar la tecla de “Func”, el indicador muestra alternativamente el valor de desconexión entre “1.000” y la alarma “AI H.A.”, después de 5 segundos (s) aparece de nuevo el indicador en la modalidad normal.

2. Calibración

- conectar el plastógrafo sin la bomba dosificadora.
- conectar la amasadora (pulsar al mismo tiempo ambas teclas de puesta en marcha).
- estando pulsada la tecla de “Cal”, pulsar una vez la tecla de “Func”, el indicador muestra alternativamente el punto cero real y “Lo S.C.”.
- nuevamente pulsar la tecla de “Cal”, después de cuatro segundos (calibración), el aparato muestra el intervalo total real “10.000” y “Fu S.C.”.

ES 2 341 434 T3

- nuevamente pulsar la tecla de “Cal”, después de cuatro segundos (calibración) el aparato indica el punto cero corregido en cuanto al rozamiento “tara”.
- nuevamente apretar la tecla de “Cal” y esperar durante 5 segundos.
- llevar a cabo las etapas de trabajo de “punto de desconexión” y “proceso de calibración” en caso necesario una vez por día antes de las mediciones ;

3. Medición

- 12,5 g de la muestra se pesan inicialmente en un poli(vaso de precipitados) y se introducen en la cámara de amasado. Al recibir una instrucción, la pesada inicial puede desviarse también de ésta (p.ej. 8 o 20 g). La unidad de adición dosificada de DBP se conecta. Tan pronto como se ha terminado el proceso de llenado (indicación F), el plastógrafo está presto para funcionar.
- por simultánea pulsación de las teclas de puesta en marcha, comienza la medición.
- la unidad dosificadora añade dosificadamente 4 ml de DBP/min hasta que se haya alcanzado el punto de desconexión ajustado (1.000).
- el aparato se desconecta automáticamente.
- en el indicador de la unidad de dosificación se puede leer ahora el consumo de DPB.

Cálculo

$$\text{DBP (\%)} = \frac{\text{Indicación del Dosimat} \times 1,047 \times 100}{\text{Pesada inicial (g)}}$$

Hay que indicar el resultado siempre con la pesada inicial.

Utilización de los ácidos silícicos conformes al invento en barnices

Los ácidos silícicos conformes al invento según los Ejemplos 1 hasta 7 se ensayan en diferentes sistemas de barnices. Los resultados de estos ensayos se exponen en las Tablas 5 hasta 8.

La Tabla 5 muestra el efecto de los ácidos silícicos conformes al invento según los Ejemplos 1 a 7, que se emplean en el barniz de color negro para curar en horno DUPLEX D 1326 y se comparan con el agente de mateado de acuerdo con el documento DE 24 14 478.

En el caso del barniz para curar en horno DUPLEX 1326, se trata de un producto comercial de la entidad DuPont Coatings, Austria. La base de agente aglutinante es una resina alquídica/melamina. Característica: barniz de curado en horno de resina alquídica/melamina, pigmentado de color negro, altamente brillante, utilización original: barniz en serie para KFZ(LKW) (= vehículos automóviles (camiones)). Éste se emplea como un sistema de ensayo normalizado, sobre todo para la comprobación del valor del Grindómetro y de la eficiencia de mateado.

Éste sirve como modelo para barnices industriales pigmentados con una aptitud mediana para el mateado. A través de la variación de la pesada inicial se ajustó para todos los productos un mismo nivel de brillo (valor de reflectómetro a 60°).

Los resultados son como sigue:

A partir de los valores de la Tabla puede observarse que a pesar del revestimiento y de los bajos valores de Grindómetro (tamaños de partículas) no se comprueba ningún perjuicio del alto efecto de mateado.

La Tabla 6 muestra el efecto de los ácidos silícicos conformes al invento de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7, que se emplean en un barniz de ensayo NC para ensayos en estado suspendido y se comparan con el agente de

ES 2 341 434 T3

mateado de acuerdo con el documento DE 24 14 478. El barniz de ensayo NC sirve exclusivamente para el ensayo del comportamiento de sedimentación de los agentes de mateado. Éste se compone de la siguiente manera:

5	Material en bruto	Contenido	Cantidad
	Tolueno		15,00
	Butanol		10,00
10	Acetato de etilo		10,00
	Acetato de butilo 85		10,00
	Trozos (Chips) NC E 510 82/18 DBP		12,00
	Ftalato de dibutilo		1,00
15	Aceite de ricino 18 P soplado		2,00
	Jägalyd E 42	60,0 % en xileno	10,00
20	Alresat KM 31	50,00% en acetato de etilo/ acetato de butilo 85 % 1:1	20,00
	Bencina 100/140		10,00
	Total		100,00

Los resultados son los siguientes:

30 Casi todas las muestras revestidas presentan un comportamiento en estado de suspensión manifiestamente mejorado. En parte no se puede observar ninguna sedimentación (Ejemplos 3 y 4).

35 La Tabla 7 muestra el efecto de los ácidos silícicos conformes al invento de acuerdo con los Ejemplos 1 hasta 7, que se emplean en el barniz P de velo azul DD y se compara con el agente de mateado de acuerdo con el documento DE 24 14 478. El barniz de velo azul es un barniz de poliuretano de 2 componentes, que se emplea sobre todo para la comprobación de la eficiencia de mateado. Éste sirve como modelo para barnices para maderas y muebles sin pigmentar, con una difícil aptitud para el mateado. Por medio del respeto de las mismas pesadas iniciales para todos los productos, se representa la influencia directa de los agentes de mateado sobre el valor de brillo (valor de reflectómetro).

El barniz de velo azul se compone de la siguiente manera:

45	Material en bruto	Contenido	Cantidad
	Acetato de butilo 98 %		8,30
50	Acetato de etoxi-propilo		16,50
	Desmophen 800		115,00
	Desmophen 1100		20,00
55	CAB 381-0,5	10,00 % en acetato de butilo al 98 %	3,00
	Mowilith 20	50,00 % en acetato de etilo	3,00
60	Baysilone OL	10,00 % en xileno	0,10
	BYK 361		0,30
	Xileno		33,80
65	Total		100,00

ES 2 341 434 T3

Los resultados son los siguientes:

Todas las muestras presentan una menor tixotropía o respectivamente solo una pequeña o ninguna influencia reológica del sistema de barniz. Esto repercute ventajosamente sobre las propiedades de elaboración de los barnices.

La Tabla 8 muestra el efecto de los ácidos silícicos conformes al invento de acuerdo con los Ejemplos 1 a 7, en el ensayo normalizado de desprendimiento de la cera. Este ensayo sirve para la comprobación de si el agente de revestimiento, aplicado para evitar la sedimentación, permanece en los barnices totalmente sobre el ácido silícico, y no se puede desprender. Para esto, los ácidos silícicos revestidos se someten a un almacenamiento en acetato de etoxi-propilo a una temperatura elevada. Si un producto soporta este ensayo, se puede predecir con una alta probabilidad que éste sirve también para todos los sistemas de barnices. El resultado es que en ninguno de estos ácidos silícicos se puede comprobar un desprendimiento del agente de revestimiento.

TABLA 5

Dispersamiento: 10 min con agitador de paletas, Ø 45 mm 2.000 U/min en vaso de precipitados PE de 350 ml	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Barniz para curar en horno de color negro DUBLEX D 1326 g	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dilución V 0003 g	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ACEMATT TS 100 g	2,4									
Ejemplo 1 g		2,6								
Ejemplo 2 g			2,6							
Ejemplo 3 g				2,7						
Ejemplo 4 g					2,9					
Ejemplo 5 g						2,7				
Ejemplo 6 g							3,4			
Ejemplo 7 g								2,4		
ACEMATT OK 500 g									3,8	
ACEMATT OK 520 g										41
Tiempo de salida desde el vaso DIN 4 mm s	30	32	30	33	34	34	30		26	31
Valor de Grindómetro µm	40	40	40	39	38	40	40		26	28
Mojaduras hasta µm	sucias	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aplicación con el aparato extendedor Erichsen 509 MC sobre una luna de vidrio, velocidad de extensión 25 mm/s, rasqueta de rendija 120 µm, periodo de tiempo de ventilación 10-20 min, condiciones de curado en horno: 20 min a 150°C										
Temperatura del aire durante la ventilación °C	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Humedad relativa del aire durante la ventilación %	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Espesor de capa µm	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
Valor de reflectómetro a 60°	36,6	35,4	37,4	37,5	35,2	37,2	36,7	37,9	35,5	35,7
Valor de reflectómetro a 85°	71,7	71,8	74,1	71,6	69,1	69,4	72,0	72,1	83,6	83,6
Valor de reflectómetro Δ85° -60°	35,1	36,4	36,7	34,1	33,9	32,2	35,3	34,2	48,1	47,9

ES 2 341 434 T3

TABLA 6

5	Dispersamiento: 10 min con agitador de paletas, Ø 45 mm 2.000 U/min en vaso de precipitados PE de 350 ml	A	B	C	D	E	F	G	H
	Barniz de ensayo NC para el ensayo en estado suspendido g	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
10	ACEMATT TS 100 g	0,4							
	Ejemplo 1 g		0,4						
	Ejemplo 2 g			0,4					
	Ejemplo 3 g				0,4				
	Ejemplo 4 g					0,4			
	Ejemplo 5 g						0,4		
15	Ejemplo 6 g							0,4	
	Ejemplo 7 g								0,4
	g	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4
Calidad del sedimento (escala 1-5)									
20	1 = ninguna separación del barniz y del MM				X	X			
	2 = sedimento suelto		X	X				X	X
	3 = sedimento blando								
	4 = sedimento blando/difícilmente agitable						X		
25	5 = sedimento sólido y firme	X							
Ensayo del comportamiento en estado suspendido									
	10 días en el armario de desecación (+ 50 °)								
30	14 horas en la centrifuga Jouan CT 4,22	X	X	X	X	X	X	X	X

TABLA 7

35	Dispersamiento: 10 min con el agitador de paletas, Ø 45 mm 2.000 U/min vaso de PE 350 ml	A	B	C	D	E	F	G	H
	Barniz de velo azul DD g	100	100	100	100	100	100	100	100
40	ACEMATT TS 100 g	4,4							
	Ejemplo 1 g		4,4						
	Ejemplo 2 g			4,4					
	Ejemplo 3 g				4,4				
45	Ejemplo 4 g					4,4			
	Ejemplo 5 g						4,4		
	Ejemplo 6 g							4,4	
	Ejemplo 7 g								
50	Tiempo de salida desde el vaso de Zahn 4 mm s	aprox. 24	aprox. 20	aprox. 19	14	13	18	11	
	Adición de Desmodur L 75 K g	50	50	50	50	50	50	50	
	Tiempo de salida desde el vaso de Zahn 4 mm s	16	16	15	13	13	16	12	
55	Aplicación con rasqueta sobre lunas negras, rasqueta de rendijas 150 µm, Coatmaster 509 MC, 25 mm/s, tiempo de ventilación: 25-30 min, desecación forzada durante 120 min a 50 °C								
	Temperatura durante la aplicación °C	22	22	22	22	22	22	22	
	Humedad relativa del aire durante la aplicación %	55	55	55	55	55	55	55	
60	Espesor de capa µm								
	Valor de reflectómetro de 60°	16,5	21,5	28,0	25,4	30,0	25,3	83,6	
	Valor de reflectómetro de 85°	41,7	50,3	56,7	55,5	62,1	57,0	91,3	
65	Valor de reflectómetro de Δ85°-60°	25,2	28,8	28,7	30,1	32,1	31,7	7,7	
	Densidad con filtro amarillo sobre una superficie negra								

ES 2 341 434 T3

TABLA 8

Pesada inicial del disolvente: 35 g de acetato de etoxi-propilo

Pesada inicial del agente de mateado: 1 g

Incorporación a mano

Almacenamiento durante una noche a 50°C en el armario de desecación

Muestra n°	Denominación de la muestra	Desprendimiento de la cera	observaciones
A	ACEMATT TS 100	no	patrón no revestido
B	Ejemplo 1	no	
C	Ejemplo 2	no	
D	Ejemplo 3	no	
E	Ejemplo 4	no	
F	Ejemplo 5	no	
G	Ejemplo 6	no	
H	Ejemplo 7	no	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de ácidos silícicos revestidos y con textura tridimensional, **caracterizado** porque un ácido silícico pirógeno se mezcla en un recipiente mezclador apropiado con agua y con por lo menos un agente de revestimiento, a continuación se muele y después de esto se seca, siendo ajustado el valor del pH de la mezcla de reacción a 7 hasta 14.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque está presente en la mezcla de reacción por lo menos una sustancia, seleccionada entre el conjunto que se compone de sustancias alcalinas, un ácido silícico libre, un ácido silícico hidrolítico y sustancias que ponen en libertad álcalis.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque las sustancias alcalinas están seleccionadas entre el conjunto que se compone de amoníaco, los hidróxidos de sodio y de potasio, aminas solubles en agua y un vidrio soluble.
- 20 4. Ácido silícico revestido y con textura tridimensional, obtenible de acuerdo con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 5 5. Ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el contenido de carbono es de 10 a 30% en peso.
- 25 6. Ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque tiene una superficie específica según BET de 80 a 450 m²/g.
- 30 7. Ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque tiene una densidad apisonada de 10 a 100 g/l.
8. Ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado** porque tiene un índice de DBP de 2,4 a 3,8.
- 35 9. Utilización de un ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8 como agente de mateado en barnices.
- 40 10. Barniz y/o sistema de barniz, **caracterizado** porque está contenido en ellos un ácido silícico revestido y con textura tridimensional de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 8.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65