



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 585**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04012014 .9**

86 Fecha de presentación : **21.05.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1486461**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

54 Título: **Dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea, procedimiento para su preparación y su utilización.**

30 Prioridad: **10.06.2003 DE 103 26 049**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Mangold, Helmut y**
Rochnia, Matthias

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

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

Dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea, procedimiento para su preparación y su utilización.

5 El invento se refiere a un polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea, a su preparación y a su utilización.

10 Es conocido preparar dióxido de silicio por hidrólisis ígnea. En este caso, por ejemplo, una mezcla a base del vapor de un precursor de dióxido de silicio, de un gas combustible y de un gas que contiene oxígeno, se quema en un recinto de combustión enfriado. Por regla general se emplean en este caso halogenuros de silicio, organoclorosilanos o mezclas de los mismos. La llama de gas detonante del quemador proporciona en este caso tanto la energía como también la cantidad de agua que es necesaria para la hidrólisis del precursor de dióxido de silicio. Mediante variación de la concentración del precursor de dióxido de silicio, de la temperatura de la llama, de la relación de gas combustible a aire y del período de tiempo de permanencia en la llama y en el recinto de combustión, se puede influir dentro de amplios límites sobre el tamaño de las partículas, sobre la distribución de tamaño de partículas, sobre la superficie específica y sobre el comportamiento superficial del dióxido de silicio.

15 A partir del documento de solicitud de patente alemana DE-A-2909815 es conocido, en el caso de la hidrólisis ígnea, mezclar un precursor de dióxido de silicio, un gas combustible, un gas que contiene oxígeno y vapor de agua antes de la combustión. Este procedimiento, sin embargo, no es apropiado para un empleo a gran escala técnica, puesto que algunas partes del organoclorosilano ya son hidrolizadas prematuramente por el vapor de agua introducido para dar dióxido de silicio, que en un período de tiempo muy breve obstruye a los tubos de aportación dentro de la cámara de combustión. El documento DE-A-2909815 no proporciona además ninguna indicación del grado en que la cantidad añadida de vapor de agua influye sobre las propiedades físicas-químicas del dióxido de silicio.

20 A partir del documento DE-A-2904199 es conocido que en el caso de la hidrólisis ígnea de halogenuros de silicio, o de organoclorosilanos, por encima de la cantidad de vapor de agua resultante a partir de la reacción de un gas combustible con oxígeno, se aporta adicionalmente vapor de agua, de manera preferida en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1 kg de agua por kg del compuesto de partida, dentro del quemador o de la llama. Por tal concepto hay que entender que por lo menos la cantidad de agua, que es necesaria estequiométricamente para la hidrólisis total del precursor de dióxido de silicio, se pone a disposición a partir de la reacción de oxígeno y del gas combustible y además de ésta se aporta al sistema adicionalmente vapor de agua.

25 El vapor de agua se puede aportar, de acuerdo con el documento DE-A-2904199, en forma de una mezcla a) con el gas combustible o b) con un gas que contiene oxígeno. Además, éste c) se puede mezclar, antes de la combustión, con los participantes en la reacción, o d) se puede introducir directamente en la llama. Las variantes a) - c) tienen la desventaja de que el precursor de dióxido de silicio es hidrolizado prematuramente y de que se llega a aglomeraciones de dióxido de silicio. Tal procedimiento no se puede llevar a cabo convenientemente de una manera rentable. La variante d) evita esta desventaja y hace posible preparar un polvo de dióxido de silicio con una superficie según BET y un efecto de espesamiento variables.

30 El efecto de espesamiento desempeña un importante cometido en el caso de utilizarse polvos de dióxido de silicio como agentes espesantes y de tixotropía. Es esencial para estas aplicaciones, además, la posibilidad de introducir este polvo en medios líquidos. El documento DE-A-2904199 describe ciertamente polvos de dióxido de silicio con un alto efecto de espesamiento, pero en tal caso deja fuera de consideración el aspecto de la posibilidad de introducción. Un alto efecto de espesamiento se puede emplear de manera ventajosa solamente en aquellas aplicaciones en las que el polvo de dióxido de silicio se pueda también introducir con facilidad.

35 Es misión del invento poner a disposición un polvo de dióxido de silicio, que tenga un alto efecto de espesamiento y una buena posibilidad de introducción. Es misión del invento, además, poner a disposición un procedimiento para la preparación del polvo de dióxido de silicio.

40 Es objeto del invento un polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea con una superficie según BET comprendida entre 10 y 600 m²/g, caracterizado porque tiene un efecto de espesamiento de por lo menos 3.000 mPas y un valor de Grindometro (medidor de molienda) menor que 40 µm, realizándose que, para la determinación del efecto de espesamiento, se introducen 7,5 g de un polvo de dióxido de silicio en 142,5 g de una solución en estireno de una resina de poliéster insaturado, con una viscosidad de 1.300 +/- 100 mPas a una temperatura de 22°C y se dispersan por medio de un aparato disolvedor a 3.000 min⁻¹.

45 El efecto de espesamiento (en mPas) se determina en una dispersión de un polvo de dióxido de silicio en un poliéster. El efecto de espesamiento del polvo de dióxido de silicio conforme al invento es por lo menos de 3.000 mPas. En una forma preferida de realización, el efecto de espesamiento puede estar situado entre 3.000 y 5.000 mPas, pudiendo ser especialmente preferidos unos valores comprendidos entre 3.200 y 4.500 mPas.

50 El valor de Grindometro es una medida de la finura de los granos de materiales de carga y pigmentos. Él se determina con un Grindometro. En este caso, el material que se ha de ensayar se añade al sitio más profundo un canal fresado en forma de cuña, que se estrecha hacia cero, en un bloque metálico, y se descarga con un rascador rectificado

ES 2 290 585 T3

a lo largo de toda la longitud de éste. Aquel sitio, en el que el material granular se hace apreciable en forma de estrías en la superficie pulida y alisada, se indica como finura de molienda en μm . Se habla en este caso del caso del valor de Grindometro. Él es una medida de la dispersabilidad del polvo. Cuanto más bajo es el valor de Grindometro, tanto mejor es la dispersabilidad. El valor de Grindometro del polvo de dióxido de silicio conforme al invento es menor que 40 μm . De manera preferida, el valor puede ser menor que 35 μm , pudiendo ser especialmente preferidos unos valores menores que 30 μm .

La superficie según BET del polvo de dióxido de silicio conforme al invento puede estar situada preferiblemente entre 50 y 450 m^2/g . Pueden ser especialmente preferidas unas superficies según BET comprendidas entre 200 y 400 m^2/g .

Es esencial para el polvo de dióxido de silicio conforme al invento que tanto el efecto de espesamiento como también el valor de Grindometro estén situados dentro de los límites indicados. Solamente dentro de estos límites se obtienen unos polvos de dióxido de silicio, que muestran un alto efecto de espesamiento simultáneamente con una buena posibilidad de introducción (dispersabilidad).

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para la preparación del polvo de dióxido de silicio conforme al invento, el cual está caracterizado porque por lo menos un precursor de dióxido de silicio en forma de vapor se quema en presencia de un gas que contiene oxígeno libre, de un gas combustible y de vapor de agua, siendo introducido el vapor de agua a través de un tubo colocado centralmente en el quemador, que está rodeado por la conducción de aportación de los participantes en la reacción tetracloruro de silicio, hidrógeno y aire, dentro de la mezcla gaseosa previamente entremezclada, que contiene un precursor de dióxido de silicio en forma de vapor, el gas que contiene oxígeno libre y un gas combustible, y la mezcla de reacción se lleva a reaccionar en la cámara de combustión con un tubo de llama enfriado conectado con ella, estando situado el valor de λ entre 1 y 2, estando situado el valor de γ entre 1 y 2 y estando situado el valor de β entre 2,2 y 3,2, y realizándose que: λ es = el oxígeno aportado al quemador/la cantidad de oxígeno que se necesita estequiométricamente, γ es = el hidrógeno aportado al quemador/la cantidad de hidrógeno que se necesita estequiométricamente y β es = el exceso de agua/el dióxido de silicio formado.

Los valores se pueden hacer variar de una manera correspondiente en el caso de utilizarse otros gases. Una descripción más detallada de los valores de λ y de γ se da en el documento de solicitud de patente europea EP-A-855.368.

Un exceso significa la proporción de agua que va por encima de la proporción necesaria estequiométricamente para la hidrólisis del precursor de dióxido de silicio.

Los siguientes ejemplos deben explicar aun más el valor de β : 5,2 kg/h (0,0306 kmol/h) de tetracloruro de silicio se queman en común con 2,32 m^3/h (0,104 kmol/h) de hidrógeno y 7,3 m^3/h (0,068 kmol/h), pero sin vapor de agua adicional. La cantidad de agua necesaria estequiométricamente para la hidrólisis del tetracloruro de silicio es $2 \times 0,0306 \text{ kmol/h} = 0,0612 \text{ kmol/h}$. A partir de la reacción de hidrógeno y oxígeno resultan 0,104 kmol/h de agua. El exceso de agua es por consiguiente de $(0,104 - 0,0612) \text{ kmol/h} = 0,0428 \text{ kmol/h}$. El valor de β se establece por consiguiente como $\beta = 0,0428/0,0306 = 1,39$.

Si adicionalmente se alimentan 500 g/h (0,0278 kmol/h) de vapor de agua, juntamente con el agua procedente de la reacción de hidrógeno con oxígeno, resultan en total 0,1318 kmol/h de agua y por consiguiente un exceso de $(0,1318 - 0,0612) \text{ kmol/h} = 0,0706 \text{ kmol/h}$ de agua. A partir de esto se calcula un valor de β de $0,0706/0,0306 = 2,31$.

La Figura 1 muestra la conexión existente entre el valor de γ y la cantidad añadida de agua partiendo de un ejemplo en el que se queman 4,00 kg/h de tetracloruro de silicio en presencia de 2,10 kg/h de hidrógeno con un valor de λ de 1,16. La zona situada entre las dos rectas constituye la zona en la que se obtiene el polvo de dióxido de silicio conforme al invento. Se reconoce que en el caso de unos altos valores de γ (como máximo de 2) se tiene que aportar poca cantidad de agua, y en el caso de unos bajos valores de γ (como mínimo de 1) se tiene de añadir mucha cantidad de agua, a fin de permanecer dentro de esta zona. En el caso de unos ajustes situados por debajo de la recta inferior y por encima de la recta superior no se obtiene ningún polvo de dióxido de silicio conforme al invento.

Como gas combustible se pueden emplear hidrógeno, metano, etano, propano, butano o un gas natural, siendo especialmente preferido el hidrógeno. De manera preferida, como gas que contiene oxígeno se puede emplear aire o bien un aire enriquecido con oxígeno.

Apropiados precursores de dióxido de silicio pueden ser: halogenuros de silicio, compuestos organocloro-silícicos o compuestos organosilícicos. En particular, se pueden emplear SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, HSiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$, $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, disilanos con fórmula general $\text{R}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiSiR}_m\text{Cl}_{3-m}$ con $\text{R} = \text{CH}_3$ y $n+m = 2, 3, 4, 5$ y 6, así como mezclas de los compuestos antes mencionados.

Los compuestos organoclorosilícicos se forman en el caso de la reacción de silicio con organohalogenuros (síntesis de Müller-Rochow). Los cortes de fracciones de la destilación contienen diferentes cantidades de los compuestos organohalogenosilícicos y los compuestos organosilícicos antes mencionados. que eventualmente pueden contener

ES 2 290 585 T3

todavía algunas proporciones de hidrocarburos de C_1 - C_{12} . La proporción de estos hidrocarburos puede ser hasta de 10% en peso, referida a una fracción. Habitualmente, estas proporciones están situadas entre 0,01 y 5% en peso, predominando por regla general la proporción de los hidrocarburos de C_6 , por ejemplo cis- y trans-2-hexeno, cis- y trans-3-metil-2-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno, 2-metil-pentano o 3-metil-pentano.

Las fracciones de destilación de la síntesis de Müller-Rochow se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento. De manera preferida, se pueden emplear mezclas con un contenido de hidrocarburos hasta de 5% en peso. De manera especialmente preferida, se pueden emplear mezclas con tetracloruro de silicio.

Además, se pueden alimentar a la cámara de combustión adicionalmente aire y/o hidrógeno. Con estas medidas técnicas, se pueden hacer variar las temperaturas y los períodos de tiempo de permanencia.

La Figura 2 muestra una disposición esquemática del dispositivo y de las corrientes de proceso del procedimiento conforme al invento. El dispositivo para la realización del procedimiento se compone de los tres componentes principales un quemador (1), una cámara de combustión (2) y un tubo de llama (3). El quemador contiene un tubo (1A) colocado centralmente, destinado a la introducción de vapor de agua. En torno al tubo colocado centralmente se encuentra dispuesto de manera concéntrica un tubo de envoltura (1B) para la introducción del precursor de dióxido de silicio, del gas combustible y del gas que contiene oxígeno. Un tubo adicional 1C, colocado en torno al tubo de envoltura 1B, sirve para introducción opcional de una cantidad adicional de gas combustible. La boca de entrada 1D sirve para la introducción opcional de aire. En la posición 3A se aporta agua de refrigeración. La posición 4 constituye un diafragma.

Un objeto adicional del invento es la utilización del polvo de dióxido de silicio conforme al invento, que se ha preparado por hidrólisis ígnea, para la preparación de dispersiones, como material de carga en un caucho, un caucho de silicona y materiales sintéticos, para el ajuste de la reología en pinturas y barnices, y como soporte para catalizadores.

Ejemplos

El efecto de espesamiento se determina de acuerdo con el siguiente método: 7,5 g de un polvo de dióxido de silicio se introducen en 142,5 g de una solución en estireno de una resina de poliéster insaturado con una viscosidad de 1.300 +/- 100 mPas a una temperatura de 22°C y se dispersan mediante un aparato disolvedor a 3.000 min⁻¹. Se adecua como resina de poliéster insaturado por ejemplo el Ludopal® P6, de BASF. 60 g de esta dispersión se reúnen con otros 90 g de la resina de poliéster insaturado en estireno y se repite el proceso de dispersamiento. Como efecto de espesamiento se designa al valor de la viscosidad en mPas de la dispersión a 25°C, medido con un viscosímetro rotatorio a una velocidad de cizalladura de 2,7 s⁻¹.

La superficie según BET se determina de acuerdo con la norma DIN 66131.

Ejemplo A1

La mezcla de 4,00 kg/h de $SiCl_4$ en forma de vapor, de 2,10 m³/h de hidrógeno y de 7,00 m³/h de aire se inflama y quema fuera del orificio de salida del quemador dentro del recinto de combustión, y a continuación adicionalmente dentro del tubo de llama refrigerado. El polvo de dióxido de silicio resultante es separado de los gases y desacidificado. Los datos físicos-químicos del polvo de dióxido de silicio se indican en la Tabla 1.

Los Ejemplos A2-A8 y B1-B7 se llevan a cabo de una manera análoga al A1, pero con alimentación de agua. El agua es añadida a través de un tubo colocado centralmente, que está rodeado por la conducción de aportación de los participantes en la reacción tetracloruro de silicio, hidrógeno y aire. Las cantidades empleadas y los datos físicos-químicos de los polvos de dióxido de silicio obtenidos se reproducen en la Tabla 1.

La Figura 3-1 muestra el efecto de espesamiento (en mPas) del polvo de dióxido de silicio procedente de los Ejemplos A y B en dependencia del valor de beta con un valor de gamma constante de 1,99 en la serie A y de 1,43 en la serie B. La Figura 3-2 muestra los correspondientes valores de Grindometro (en μm) en dependencia del valor de beta.

La casilla en la figura 3-1 entre los valores de beta 2,2 y 3,2 y el efecto de espesamiento de 3.000 mPas reproduce la zona conforme al invento. De un modo correspondiente para la figura 3-2 la casilla reproduce la zona conforme al invento entre los valores de beta 2,2 y 3,2 y el valor de Grindometro de menos que 40 μm .

En los Ejemplos C1 y C2 se emplean como precursores de dióxido de silicio mezclas de éstos. En C1 se emplea una mezcla de $SiCl_4$ (90% en peso), de $MeSiCl_3$ (9,8% en peso) y de hidrocarburos (aproximadamente 0,2% en peso), en C2 se emplea una mezcla de $MeSiCl_3$ (85% en peso), de Me_2SiCl_2 (4,7% en peso), de $MeSiHCl_2$ (5,3% en peso) y de hidrocarburos (aproximadamente 5% en peso). También con estas mezclas de precursores se obtiene un polvo de dióxido de silicio conforme al invento.

Tabla 1: Cantidades empleadas y datos físicos-químicos de polvos de dióxido de silicio

Ejemplo	H ₂ O añadida	SiCl ₄	Hidrógeno	Aire	gamma	lambda	beta	BET	Espesamiento	Valor de Grindometro
	g/h	kg/h	m ³ /h	m ³ /h				m ² /g	mPas	μm
A1*	0	4,00	2,10	7,00	1,99	1,79	1,98	218	2.640	46,4
A2	90	4,00	2,10	6,85	1,99	1,73	2,19	255	4.075	25,0
A3	150	4,00	2,10	6,75	1,99	1,69	2,33	281	4.240	26,2
A4	223	4,00	2,10	6,65	1,99	1,65	2,51	317	4.435	30,0
A5	380	4,00	2,10	6,30	1,99	1,51	2,88	385	4.430	35,0
A6	500	4,00	2,10	6,15	1,99	1,45	3,16	386	4.260	38,9
A7*	800	4,00	2,10	5,70	1,99	1,28	3,87	418	2.550	48,5
A8*	955	4,00	2,10	5,30	1,99	1,11	4,23	411	2.430	56,7
B1*	600	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	1,95	308	2.780	44,2
B2*	700	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	2,13	322	2.823	41,3
B3	800	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	2,31	336	3.289	26,0
B4	900	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	2,49	351	3.370	25,0
B5	1.000	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	2,68	364	3.355	32,0
B6	1.100	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	2,86	376	3.300	38,0
B7*	1.200	5,18	1,95	5,40	1,43	1,16	3,54	378	2.760	46,7
C1	250	4,00 ^{a)}	1,95	6,70	1,97	1,26	2,48	310	3.300	32,0
C2	800	5,18 ^{b)}	0,55	12,50	1,96	1,05	2,70	282	3.050	37,0

*) Ejemplo comparativo; a) mezcla que se compone de: SiCl₄ (90 % en peso), MeSiCl₃ (9,8 % en peso) e hidrocarburos (aproximadamente 0,2 % en peso), b) mezcla que se compone de: MeSiCl₃ (85 % en peso), Me₂SiCl₂ (4,7 % en peso), MeSiHCl₂ (5,3 % en peso) e hidrocarburos (aproximadamente 5 % en peso).

REIVINDICACIONES

1. Polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea, con una superficie según BET comprendida entre 10 y 600 m²/g, **caracterizado** porque tiene un efecto de espesamiento de por lo menos 3.000 mPas y un valor de Grindometro menor que 40 μ m, realizándose que para la determinación del efecto de espesamiento se introducen 7,5 g de un polvo de dióxido de silicio en 142,5 g de una solución en estireno de una resina de poliéster insaturado con una viscosidad de 1.300 +/- 100 mPas a una temperatura de 22°C y se dispersa mediante un aparato disolvedor a 3.000 min⁻¹.

2. Polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la superficie según BET está situada entre 50 y 450 m²/g.

3. Procedimiento para la preparación del polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea de acuerdo con la reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque se hace reaccionar por lo menos un precursor de dióxido de silicio en forma de vapor en presencia de un gas que contiene oxígeno libre, de un gas combustible y de vapor de agua, siendo introducido el vapor de agua a través de un tubo colocado centralmente, que está rodeado por la conducción de aportación de los participantes en la reacción tetracloruro de silicio, hidrógeno y aire, dentro de la mezcla gaseosa previamente entremezclada, que contiene un precursor de dióxido de silicio en forma de vapor, el gas que contiene oxígeno libre y un gas combustible, y la mezcla de reacción se lleva a reaccionar en la cámara de combustión con un tubo de llama refrigerado conectado, estando situado el valor de lambda entre 1 y 2, el valor de gamma entre 1 y 2 y el valor de beta entre 2,2 y 3,2, y realizándose que: lambda es = el oxígeno aportado al quemador/la cantidad de oxígeno necesaria estequiométricamente, gamma es = el hidrógeno aportado al quemador/la cantidad de hidrógeno necesaria estequiométricamente y beta es = el exceso de agua/el dióxido de silicio formado.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque como precursor de dióxido de silicio se emplean tetracloruro de silicio, un compuesto organoclorosilícico y/o un organosilano.

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado** porque adicionalmente se alimentan en la cámara de combustión aire y/o hidrógeno.

6. Utilización del polvo de dióxido de silicio preparado por hidrólisis ígnea de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, para la utilización del polvo de dióxido de silicio para la preparación de dispersiones, como material de carga en un caucho, un caucho de silicona y materiales sintéticos, para el ajuste de la reología en pinturas y barnices, y como soporte para catalizadores.

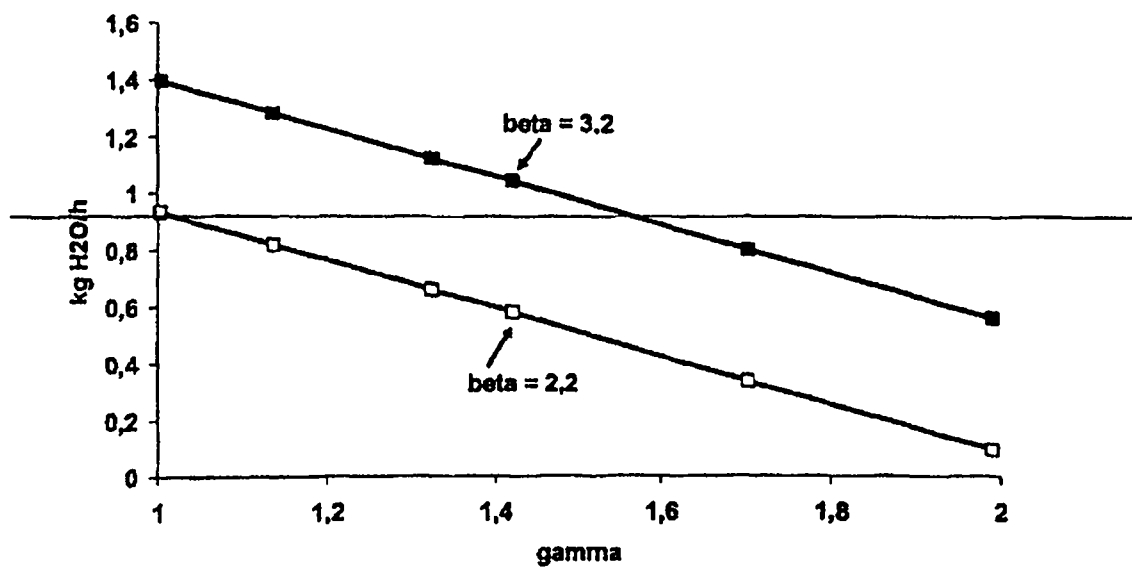


Figura 1

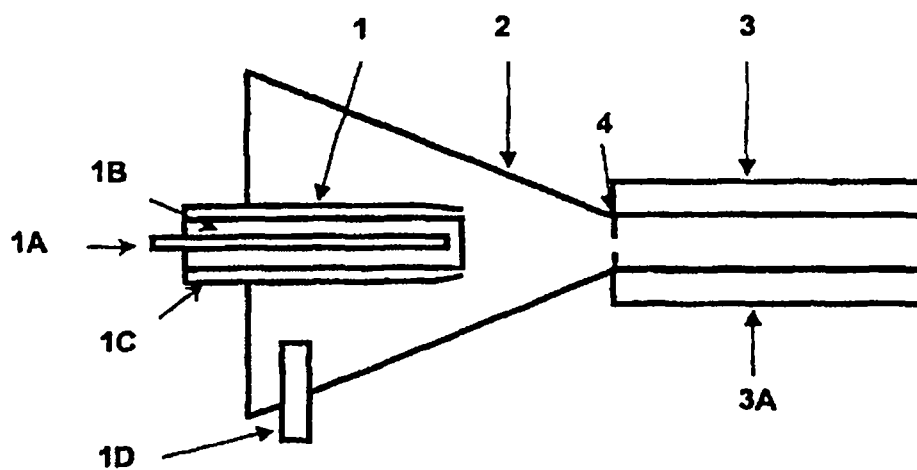


Figura 2

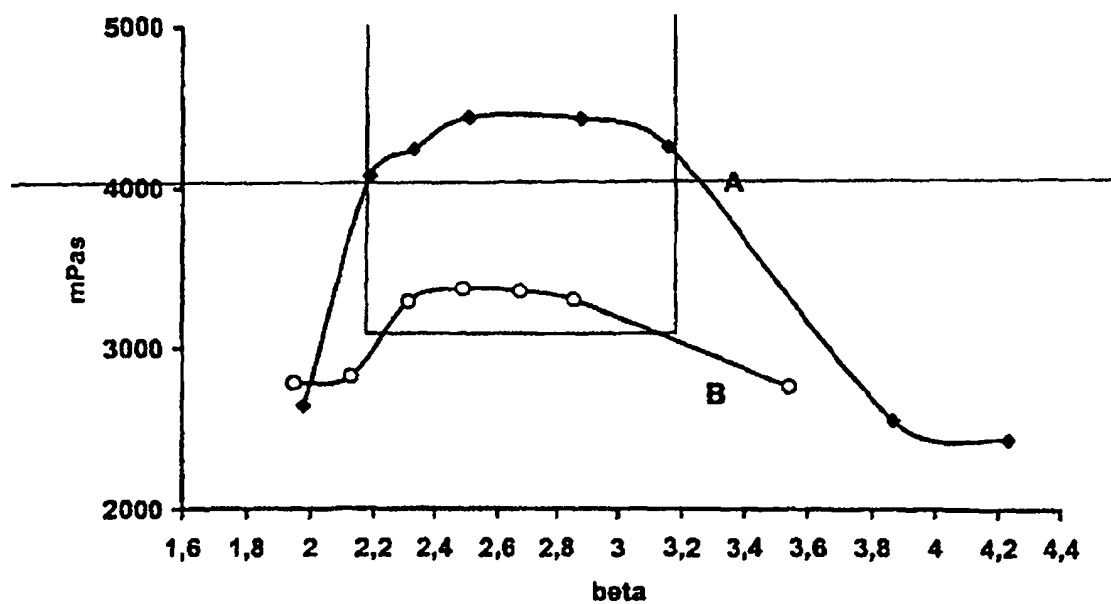


Figura 3-1

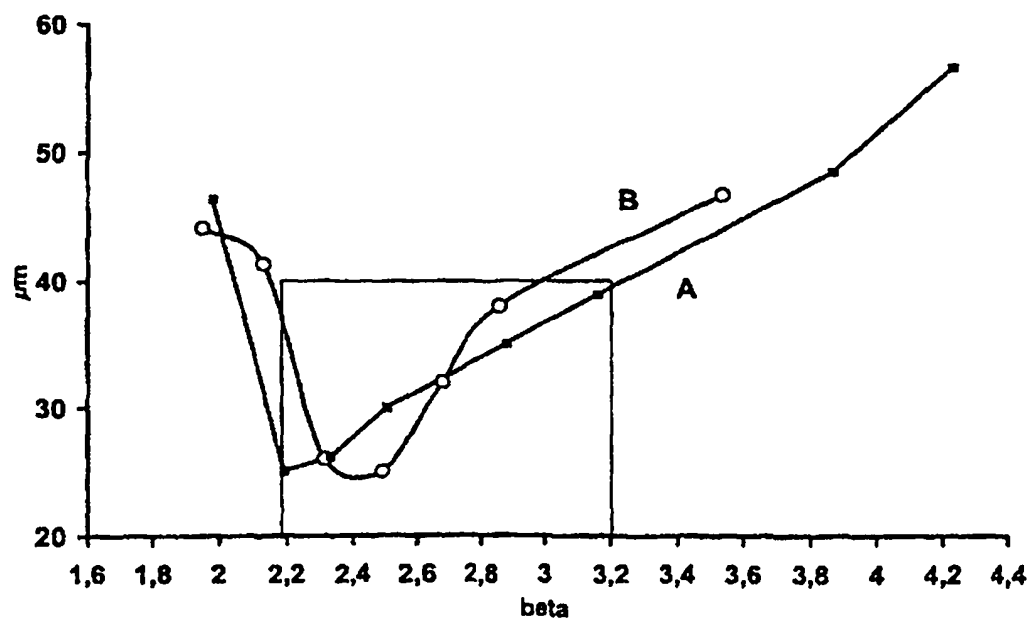


Figura 3-2