



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 239**

51 Int. Cl.:
C01B 33/148 (2006.01)
C09C 1/30 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03808928 .0**
96 Fecha de presentación : **29.09.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1554221**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Dispersión acuosa de sílice.**

30 Prioridad: **14.10.2002 EP 02445132**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2009

73 Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Greenwood, Peter y**
Lagnemo, Hans

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 acuosa de sílice.

- 5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa sustancialmente estable que comprende partículas de sílice coloidal silanizadas y un agente ligante orgánico, a un método para producir tal dispersión, y al uso de la misma.

Antecedentes de la invención

- 10 Las composiciones de sílice coloidal han sido usadas durante mucho tiempo, por ejemplo como un material de revestimiento para mejorar las propiedades adhesivas y aumentar la resistencia al agua y al desgaste de varios materiales. Sin embargo, estas composiciones, especialmente las composiciones de sílice coloidal muy concentradas, están sujetas a gelificación o precipitación de sílice, lo cual acorta considerablemente el tiempo de almacenamiento. El documento WO01/87788 describe un método para proporcionar un revestimiento vítreo de sílice que comprende
15 un agente ligante basado en celulosa y soles de sílice. Sin embargo, tales composiciones de revestimiento no pueden dispersarse establemente durante un largo período de tiempo, lo cual con frecuencia precisa el uso inmediato de las mismas. El documento WO00/55260 describe una composición para revestir un sustrato metálico que comprende un sol acuoso de sílice o un silicato metálico alcalino y opcionalmente un agente de acoplamiento seleccionado de compuestos derivados de silano y opcionalmente una resina orgánica. La vida útil de esta composición no es, sin embargo,
20 suficientemente larga.

- Sería deseable proporcionar una dispersión coloidal de sílice muy concentrada para, entre otras, aplicaciones de revestimiento, la cual pueda almacenarse y transportarse fácilmente sin ninguna precipitación inicial, y que pueda usarse en aplicaciones que requieran propiedades adhesivas, resistencia al desgaste y/o resistencia al agua mejoradas.
25 También sería deseable proporcionar un método conveniente y barato para producir tal dispersión. Un objeto de la presente invención es proporcionar tal dispersión estable que minimice el impacto medioambiental sin reducir el efecto impartido de la dispersión.

La invención

- 30 La invención se refiere a un método para producir una dispersión acuosa sustancialmente estable que comprende mezclar al menos un compuesto derivado de silano y partículas de sílice coloidal para formar partículas de sílice coloidal silanizadas y mezclar dichas partículas de sílice coloidal silanizadas con un agente ligante orgánico para formar la dispersión acuosa sustancialmente estable.

- 35 Este método puede realizarse sin riesgo medioambiental ni problemas para la salud de los operarios del procedimiento que manipulan los componentes de la dispersión.

- La mezcla de silano y partículas de sílice coloidal se lleva preferiblemente a cabo continuamente, preferiblemente
40 a una temperatura de 20 a 95, más preferiblemente de 50 a 75, y mucho más preferiblemente de 60 a 70°C. Preferiblemente, el silano se añade lentamente a las partículas de sílice con agitación vigorosa a una temperatura de 60°C y a un caudal controlado, el cual es convenientemente de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,5 a 5, y mucho más preferiblemente de 1 a 2 moléculas de silano por nm² de área superficial de sílice coloidal (sobre las partículas de sílice coloidal) y hora. La adición de silano puede continuarse durante cualquier tiempo adecuado dependiendo del caudal de adición, la cantidad de silano a añadir, y el grado de silanización deseado. Sin embargo,
45 la adición de silano se continúa preferiblemente durante 5 horas, más preferiblemente durante 2 horas hasta que se ha añadido una cantidad adecuada de silano. La cantidad de silano a las partículas de sílice coloidal es convenientemente de 0,1 a 6, preferiblemente de 0,3 a 3, y mucho más preferiblemente de 1 a 2 moléculas de silano por nm² de área superficial de las partículas de sílice coloidal. La adición continua de silano a las partículas coloidales puede ser particularmente importante cuando se preparan soles de sílice silanizada muy concentrados que tienen un contenido de
50 sílice de hasta 80% en peso. Sin embargo, el contenido de sílice es convenientemente de 20 a 80, preferiblemente de 25 a 70, y mucho más preferiblemente de 30 a 60% en peso.

- Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal y el silano se mezclan en una relación en peso de silano a sílice
55 de 0,01 a 1,5, más preferiblemente de 0,05 a 1, y mucho más preferiblemente de 0,10 a 0,5.

- Preferiblemente, el compuesto derivado de silano se diluye antes de mezclarlo con las partículas de sílice coloidal, preferiblemente con agua para formar una premezcla de silano y agua, convenientemente en una relación en peso de 1:8 a 8:1, preferiblemente de 3:1 a 1:3, y mucho más preferiblemente de 1.5:1 a 1:1.5. La disolución de silano-agua resultante es sustancialmente transparente y estable y fácil de mezclar con las partículas de sílice coloidal. En
60 condiciones de adición continua de silano a las partículas de sílice coloidal, la mezcla continúa preferiblemente durante 1 segundo a 30 minutos, preferiblemente de 1 minuto a 10 minutos después de que se haya parado la adición de silano.

- El mezclado según la invención puede llevarse a cabo a un pH de 1 a 13, preferiblemente de 6 a 12, más preferi-
65 blemente de 7,5 a 11, y mucho más preferiblemente de 9 a 10,5.

Mediante el término “estable”, particularmente en el contexto de una “dispersión estable” se quiere decir un compuesto, mezcla o dispersión estable que sustancialmente no gelifique o precipite en un período de preferiblemente

ES 2 329 239 T3

al menos 2 meses, más preferiblemente al menos 4 meses, y mucho más preferiblemente al menos 5 meses en un almacenamiento normal a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 15 a 35°C.

Preferiblemente, el incremento relativo de la viscosidad de la dispersión dos meses después de la preparación de la misma es menor que 100%, más preferiblemente menor que 50%, y mucho más preferiblemente menor que 20%. Preferiblemente, el incremento relativo de viscosidad de la dispersión cuatro meses después de la preparación de la misma es menor que 200%, más preferiblemente menor que 100%, y mucho más preferiblemente menor que 40%.

Las partículas de sílice coloidal, también denominadas en la presente memoria como soles de sílice, pueden derivarse de, por ejemplo, sílice precipitada, microsílice (sílice de combustión), sílice pirógena (sílice de combustión) o geles de sílice con pureza suficiente, y sus mezclas.

Las partículas de sílice coloidal y soles de sílice acordes con la invención pueden estar modificados y pueden contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro, que pueden estar presentes en las partículas y/o en la fase continua. Se describen soles de sílice modificados con boro en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 2.630.410. Las partículas de sílice modificadas con aluminio tienen convenientemente un contenido de Al_2O_3 de 0,05 a 3% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificado se describe con más detalle en, por ejemplo, "The Chemistry of Silica", de Iler, K. Ralph, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en la patente de EE.UU. 5.368.833.

Las partículas de sílice coloidal tienen convenientemente un diámetro medio de partícula que oscila de 2 a 150 nm, preferiblemente de 3 a 50 nm, y mucho más preferiblemente de 5 a 40 nm. Convenientemente, las partículas de sílice coloidal tienen un área superficial específica de 20 a 1500, preferiblemente de 50 a 900, y mucho más preferiblemente de 70 a 600 m^2/g .

Las partículas de sílice coloidal tienen preferiblemente una distribución de tamaños de partícula estrecha, es decir, una baja desviación estándar relativa del tamaño de partícula. La desviación estándar relativa de la distribución de tamaños de partícula es la relación de la desviación estándar de la distribución de tamaños de partícula al tamaño medio de partícula en número. La desviación estándar relativa de la distribución de tamaños de partícula es preferiblemente menor que 60% en número, más preferiblemente menor que 30% en número, y mucho más preferiblemente menor que 15% en número.

Las partículas de sílice coloidal son convenientemente dispersadas en un disolvente acuoso, convenientemente en la presencia de cationes estabilizantes tales como K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , cationes orgánicos, aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias, o mezclas de los mismos para formar un sol acuoso de sílice. Sin embargo, también pueden usarse dispersiones que comprenden disolventes orgánicos, por ejemplo alcoholes inferiores, acetona o mezclas de los mismos, convenientemente en una cantidad de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, y mucho más preferiblemente de 1 a 5 por ciento en volumen del volumen total de disolvente. Sin embargo, se usan preferiblemente soles de sílice sin ningún disolvente adicional. Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal están cargadas negativamente. Convenientemente, el contenido de sílice en el sol es de 20 a 80, preferiblemente de 25 a 70, y mucho más preferiblemente de 30 a 60% en peso. Cuanto más alto es el contenido de sílice, más concentrada es la dispersión de sílice coloidal silanizada resultante. El pH del sol de sílice es convenientemente de 1 a 13, preferiblemente de 6 a 12, y mucho más preferiblemente de 7,5 a 11. Sin embargo, para soles de sílice modificados con aluminio, el pH es convenientemente de 1 a 12, preferiblemente de 3,5 a 11.

El sol de sílice tiene preferiblemente un valor S de 20 a 100, más preferiblemente de 30 a 90, y mucho más preferiblemente de 60 a 90.

Se ha encontrado que las dispersiones con un valor S dentro de estos intervalos pueden mejorar la estabilidad de la dispersión resultante. El valor S caracteriza el grado de agregación de las partículas de sílice coloidal, es decir, el grado de formación de agregados o microgeles. El valor S se ha medido y calculado de acuerdo con las fórmulas dadas en J. Phys. Chem. 60(1956), 955-957, de Iler, R.K. & Dalton, R.L.

El valor S depende del contenido de sílice, la viscosidad, y la densidad de las partículas de sílice coloidal. Un valor S alto indica un bajo contenido de microgel. El valor S representa la cantidad de SiO_2 en tanto por ciento en peso presente en la fase dispersa de, por ejemplo, un sol de sílice. El grado de microgel puede ser controlado durante el procedimiento de producción, como se describe con más detalle en, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.368.833.

Los compuestos de silano pueden formar enlaces covalentes estables de siloxano (Si-O-Si) con los grupos silanol, o unirse a los grupos silanol, por ejemplo, mediante enlaces de hidrógeno, sobre la superficie de las partículas de sílice coloidal. Por tanto, por este método, las partículas de sílice son modificadas superficialmente.

Los compuestos derivados de silano adecuados incluyen tris-(trimetoxi)silano, octiltriatoxisilano, metiltriatoxisilano, metiltrimetoxisilano; isocianato silano, tal como tris-[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato; gamma-mercaptopropil-trimetoxisilano, bis-(3-[triatoxisilil]propil)polisulfuro, beta-(3,4-epoxyciclohexil)-etiltrimetoxisilano; silanos que contienen un grupo epoxi (epoxi-silano), glicidoxi y/o un grupo glicidoxipropilo, tal como gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-metildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)-hexiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxyciclohexil)-etiltriatoxisilano; silanos que contienen un grupo vinilo, tales como

viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinil-tris-(2-metoxietoxi)silano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano; gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano, gamma-metacriloxipropil-triisopropoxisilano, gamma-metacriloxipropil-trietoxisilano, octiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-mercapto-propiltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, i-butiltriethoxisilano, trimetiletoxosilano, fenildimetiletoxosilano, hexametildisiloxano, cloruro de trimetilsililo, viniltriethoxisilano, hexametildisilano, y mezclas de los mismos. La patente de EE.UU. 4.927.749 describe silanos adicionales que se pueden usar en la presente invención. Sin embargo, los silanos más preferidos son los epoxi-silanos y compuestos derivados de silano que contienen un grupo glicidoxi o glicidoxipropilo, particularmente gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano y/o gamma glicidoxipropilmetildietoxisilano.

Un agente ligante orgánico se mezcla subsiguientemente con la dispersión de partículas de sílice coloidal silanizadas. La expresión "agente ligante orgánico" incluye látex, resinas solubles en agua y polímeros y mezclas de los mismos. Las resinas solubles en agua y los polímeros pueden ser de diversos tipos, tales como, por ejemplo, poli(alcoholes vinílicos), poli(alcoholes vinílicos) modificados, policarboxilatos, poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles), polivinilpirrolidonas, polialilaminas, poli(ácidos acrílicos), poliamidaminas, poli(acrilamidas), polipirroles, proteínas tales como caseína, proteínas de soja, proteínas sintéticas, polisacáridos tales como derivados de celulosa que incluyen metilcelulosas, etilcelulosas, hidroxietilcelulosas, metilhidroxietilcelulosas, etilhidroxietilcelulosas o carboximetilcelulosas, y almidones o almidones modificados; quitosano, gomas de polisacáridos, tales como por ejemplo gomas de guar, gomas arábicas, gomas de xantano y gomas alámicas y mezclas o híbridos de los mismos. El término "látex" incluye látex sintéticos y/o naturales basados en emulsiones de resinas y/o polímeros de varios tipos, por ejemplo polímeros de estireno-butadieno, polímeros de butadieno, polímeros de poliisopreno, polímeros de butilo, polímeros de nitrilo, homopolímeros de acetato de vinilo, polímeros acrílicos tales como copolímeros vinilacrílicos o polímeros estireno-acrílicos, poliuretanos, polímeros epoxi, polímeros celulósicos; por ejemplo, microcelulosa, resinas de melamina, polímeros de neopreno, polímeros basados en fenol, polímeros tipo poliamidas, polímeros tipo poliésteres, polímeros tipo poliéteres, polímeros tipo poliolefinas, polímeros tipo polivinil-butiral, siliconas tales como cauchos de silicona y polímeros tipo siliconas (por ejemplo, aceites de silicona), polímeros tipo urea-formaldehído, polímeros vinílicos o mezclas o híbridos de los mismos.

Preferiblemente, la dispersión de partículas de sílice coloidal silanizadas se añade al agente ligante orgánico en una relación en peso de sílice a agente ligante orgánico sobre una base seca de 0,01 a 4, preferiblemente de 0,1 a 2, y mucho más preferiblemente de 0,2 a 1. Preferiblemente, los componentes se mezclan a una temperatura moderada, convenientemente de 15 a 35°C, preferiblemente de 20 a 30°C. Preferiblemente, los componentes se mezclan de 10 segundos a 1 hora, más preferiblemente de 1 minuto a 10 minutos.

La invención también se refiere a una dispersión acuosa sustancialmente estable que comprende partículas de sílice coloidal silanizadas y un agente ligante orgánico obtenible mediante el método.

La invención además concierne a una dispersión acuosa sustancialmente estable que comprende partículas de sílice coloidal silanizadas y un agente ligante orgánico.

La dispersión es capaz de formar una película de revestimiento sobre varias clases de sustratos.

Preferiblemente, la dispersión tiene un contenido de sílice de 1 a 80, más preferiblemente de 10 a 70, y mucho más preferiblemente de 20 a 50% en peso basado en el material seco de la dispersión. Además de ser más eficiente en términos de estabilidad, la dispersión tiene un tiempo más corto de secado después de la aplicación sobre un material a revestir.

La energía usada para el secado puede así ser reducida de manera considerable. Se prefiere un alto contenido de sílice en la dispersión, siempre y cuando las partículas de sílice coloidal silanizadas permanezcan dispersadas de manera estable, sin ninguna agregación, precipitación y/o gelificación sustancial. Esto es beneficioso también a la vista del reducido coste de transporte de la misma.

Preferiblemente, la relación en peso del contenido total de silano al contenido total de sílice en la dispersión es de 0,01 a 1,5, más preferiblemente de 0,05 a 1, y mucho más preferiblemente de 0,1 a 0,5. El contenido total de sílice comprende sílice en partículas de sílice silanizadas modificadas y en partículas de sílice no modificadas, las cuales también pueden estar presentes en la dispersión preparada. El contenido total de silano está basado en todos los grupos o derivados de silano libremente dispersados y en todos los grupos o derivados de silano unidos o enlazados.

El agente ligante orgánico es preferiblemente un látex, que se describe adicionalmente en la presente memoria. El contenido total de sólidos de la dispersión que comprende un agente ligante orgánico y partículas de sílice coloidal silanizadas es convenientemente de 15 a 80, preferiblemente de 25 a 65, y mucho más preferiblemente de 30% a 50% en peso. La relación en peso de sílice a agente ligante orgánico en base seca está convenientemente en el intervalo de 0,01 a 4, preferiblemente de 0,1 a 2, y mucho más preferiblemente de 0,2 a 1.

Según una realización preferida, las partículas de sílice coloidal silanizadas y el agente ligante orgánico están presentes en la dispersión como partículas discretas.

La estabilidad de la dispersión facilita la manipulación y su aplicación en cualquier uso ya que permite el almacenamiento y no necesita prepararse en el sitio inmediatamente antes del uso. La dispersión ya preparada puede así usarse fácil y directamente. La dispersión también es beneficiosa en el sentido de que no implica cantidades peligrosas de componentes tóxicos. Por “dispersión sustancialmente acuosa” se quiere decir una dispersión cuyo disolvente está sustancialmente compuesto de agua. La dispersión no contiene preferiblemente ningún disolvente orgánico. Sin embargo, según una realización, un disolvente orgánico adecuado miscible con agua puede estar comprendido en la dispersión sustancialmente acuosa en una cantidad de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, y mucho más preferiblemente de 1 a 5 por ciento en volumen del volumen total. Esto es debido al hecho de que, para algunas aplicaciones, puede estar presente una cierta cantidad de disolventes orgánicos sin ningún efecto medioambiental perjudicial sustancial.

Además de partículas de sílice coloidal silanizadas, la dispersión también puede contener, al menos en alguna extensión, partículas de sílice coloidal no silanizadas dependiendo del tamaño de las partículas de sílice, la relación en peso de silano a sílice, el tipo de compuesto derivado de silano, las condiciones de reacción, etc. Convenientemente, al menos 40% en peso de las partículas de sílice coloidal están silanizadas (silano-modificadas), preferiblemente al menos 65, más preferiblemente al menos 90, y mucho más preferiblemente al menos 99% en peso. Además, la dispersión puede comprender silano en forma de grupos silano o derivados de silano enlazados o unidos a la superficie de las partículas de sílice, y también al menos en alguna extensión, compuestos derivados de silano no enlazados libremente dispersados. Convenientemente, al menos 40, preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 75, incluso más preferiblemente al menos 90, y mucho más preferiblemente al menos 95% en peso de los compuestos de silano están enlazados o unidos a la superficie de las partículas de sílice. Por tanto, por este método, las partículas de sílice son modificadas superficialmente.

Convenientemente, al menos 1% en número de los grupos silanol de la superficie en las partículas de sílice coloidal son capaces de enlazarse o unirse a los grupos silano de los compuestos derivados de silano, preferiblemente al menos 5%, más preferiblemente al menos 10%, incluso más preferiblemente al menos 30%, y mucho más preferiblemente al menos 50% se enlazan o unen a un grupo silano.

La invención también se refiere al uso de la dispersión en aplicaciones de revestimiento y como aditivo para impartir adhesividad acrecentada, resistencia al desgaste mejorada, y/o resistencia al agua a, por ejemplo, materiales cementífticos tales como el hormigón. La dispersión, cuando se usa como un revestimiento, tiene una dureza, lijabilidad (facilidad de ser pulida) y propiedades de flujo mejoradas. Esta clase de dispersiones también pueden ofrecer mejores propiedades de las películas en sistemas pigmentados, tales como pinturas.

La dispersión también es adecuada para revestir e impregnar tejidos no tejidos y tejidos, ladrillos, papel fotográfico, madera, superficies metálicas tales como acero o aluminio, películas de plástico tales como por ejemplo poliésteres, PET, poliolefinas, poliamidas, policarbonatos, o poliestirenos, tejidos, cuero, papel y materiales semejantes al papel, cerámicas, piedra, materiales cementífticos, materiales bituminosos, fibras duras, paja, vidrio, porcelana, plásticos de una variedad de tipos, fibras de vidrio para, por ejemplo, acabados antiestáticos y resistentes a los lubricantes; como agentes ligantes para tejidos no tejidos, adhesivos, promotores de la adhesión, agentes laminantes, sellantes, agentes que proporcionan hidrofobia, como agentes ligantes, por ejemplo, para serrín o polvo de corcho, asbestos, y residuos de caucho; como productos auxiliares en la impresión de tejidos y en la industria del papel; como aditivos de polímeros como agentes de apresto, por ejemplo, para fibras de vidrio; y para el acabado del cuero.

Habiendo así descrito la invención, será obvio que la misma se puede variar de muchas formas. Tales variaciones no se deben considerar como una desviación del alcance de la presente invención, y se pretende que todas tales modificaciones, como será obvio para un experto en la técnica, estén incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones. Aunque los siguientes ejemplos proporcionan detalles más específicos de las reacciones, los principios generales se han descrito aquí. Los siguientes ejemplos ilustrarán con más detalle cómo puede llevarse a cabo la invención descrita, sin limitar su alcance.

Si no se especifica lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

Ejemplos

Los silanos A y B usados a continuación están disponibles en Crompton S.A., en Suiza.

A: Silquest Wetlink 78 (epoxi-silano que contiene glicidoxi).

B: Silquest A-187 (epoxi-silano que contiene glicidoxi).

ES 2 329 239 T3

Los soles de sílice usados a continuación disponibles en Eka Chemicals AB, Suecia, se muestran en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Sol N°	Sol de sílice	Contenido de sílice (% en peso)	Tamaño de partícula (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Modificación superficial	pH
A1	Bindzil® 30/220	30	12	220	Ninguna	9-10
A2	Nyacol® 1430 LS	30	11	240	Ninguna	8-9
A3	Bindzil® 305FG	30	12	220	Aluminio	9-10
A4	Nyacol® DP 5110	30	11	250	Aluminio	6-7
A5	Bindzil® 30/360	30	7	360	Ninguna	9-10
A6	Bindzil® 40/130	40	22	130	Ninguna	9-10
A7	Bindzil® 15/750	15	4	700	Ninguna	10-11
A8	Bindzil® 40/220	40	12	220	Ninguna	9-10

Preparación de dispersiones de sílice coloidal silanizada

Las muestras de silano A y B se añadieron gota a gota a los soles de sílice con una agitación moderada durante 5 minutos según la tabla 2. La agitación se continuó durante 2 horas. Se prepararon muestras premezcladas de silano diluido en agua mezclando agua y silano en cantidades iguales (véase la tabla 3). Las mezclas se agitaron lentamente hasta que se obtuvieron disoluciones transparentes. Después, las diluciones de silano se mezclaron con un sol de sílice con agitación moderada. Todas las muestras se prepararon a temperatura ambiente, a menos que se indique lo contrario.

ES 2 329 239 T3

TABLA 2

Sol de sílice silanizada N°	Sol de sílice	Peso de sílice coloidal (g)	Silano	Peso de silano (g)	Sol de sílice silanizada estable
1	A1	30	A	1	Sí
2	A2	30	A	1	Sí
3	A3	30	A	1	Sí
4	A4	30	A	1	Sí
5	A1	30	B	1	Sí
6	A3	30	B	1	Sí
7	A5	30	B	3	Sí
8	A6	40	B	2	Sí
11	A3	30	B	1	Sí

TABLA 3

Sílice coloidal silanizada n°	Sol de sílice	Peso de sílice coloidal (g)	Silano diluido en agua (1:1)	Peso (g) (disolución silano-agua; 1:1)	Producto estable
14	A1	30	B	5	Sí
15	A5	30	A	6	Sí
16	A5	450	A	75	Sí

Resistencia al agua

La resistencia al agua de las dispersiones acordes con la invención fue evaluada mezclando 10 g de los soles de sílice silanizada con 20 g de "látex blando", Mowilith LDM 7602S, disponible en Celanese (compárense las películas 7-11, 13). Las películas 1-4 no contenían partículas de sílice silanizada y las películas 5 y 6 se prepararon mezclando primero 0,5 g de disoluciones silano:agua (1:1) con 20 g del mismo "látex blando" y mezclando después la mezcla silano-látex con 9,5 g de sol de sílice A5. Las películas fueron coladas usando 2 g de las mezclas de látex preparadas anteriormente. Las películas se envejecieron durante 16 horas a temperatura ambiente. Después, la resistencia al agua fue evaluada añadiendo 2 gotas de agua a la parte superior de las películas envejecidas. 10 minutos después de la adición de agua, se analizó el impacto del agua, se clasificó y se enumeró en la tabla 4 de acuerdo con la siguiente escala;

- 0: película "disuelta",
- 1: impacto fuerte en la película
- 2: algo de impacto en la película,
- 3: sin impacto.

ES 2 329 239 T3

TABLA 4

Muestra/Película n°	Sol de sílice	Premezcla de silano y sílice	Resistencia al agua
1	A1	NO	1
2	A3	NO	0
3	A5	NO	1
4	A6	NO	1
5	A5	NO, A*	1
6	A5	NO, B**	1
7	1	SÍ	2
8	3	SÍ	2
9	14	SÍ	2
10	15	SÍ	(2)-3
11	16	SÍ	2-(3)
13	8	SÍ	2

*: Se añadieron primero 0,5 g de silano A, es decir, Silquest A-187:H₂O (1:1), a 20 g del látex blando (resina acrílica) y después 9,5 g de A5 (30/360). La película fue colada directamente después de mezclar los tres componentes.

** : Se añadieron primero 0,5 g de silano B, es decir Wetlink 78:H₂O (1:1), a 20 g del látex blando (resina acrílica) y después 9,5 g de A5 (30/360). La película fue colada directamente después de mezclar los tres componentes.

La tabla 4 muestra películas de referencia de mezclas de soles de sílice no silanizada y látex blando (películas 1-4) que tienen una resistencia al agua muy mala. Las películas 5-6, que se prepararon añadiendo el sol de sílice a la mezcla de látex-silano ya preparada, también mostraron una resistencia al agua muy mala. Sin embargo, las películas 7-11 y 13, todas según la presente invención, mostraron una resistencia al agua buena o excelente.

Estabilidad de la dispersión

La estabilidad de la dispersión de la invención y de dispersiones de sílice no silanizada se comparan más adelante usando dos agentes ligantes orgánicos diferentes, es decir U-801TM (una emulsión de una resina tipo poliuretano de Alberdingk Boley) y MowilithTM LDM 7602-S (una emulsión de resina acrílica de Celanese). La dosificación de resina fue 80 g para U-801 y 100 g para MowilithTM LDM 7602-S. La relación en peso de sílice a agente ligante orgánico fue 0,20 y 0,40 para U-801TM y MowilithTM LDM 7602-S, respectivamente. Las muestras se almacenaron a 40°C para conseguir un factor de tiempo de aceleración de 4 del que se conseguiría a 20°C. La viscosidad (mPas, 20°C) se midió inicialmente, después de 1 mes y 4,5 meses, en un viscosímetro Brookfield. Las partículas de sílice silanizadas se prepararon añadiendo paso a paso al sol de sílice una premezcla de silano en agua (Silquest A-187:H₂O (1:1)).

ES 2 329 239 T3

TABLA 5

Sol silanizado n°	Sol de partida, según la tabla 1	Relación en peso silano/sílice coloidal
B1	A7	0,40
B2	A7	0,53
B3	A7	0,80
B4	A8	0,15
B5	A8	0,23
B6	A5	0,20
B7	A5	0,40

TABLA 6

N°	Agente ligante orgánico	pH (20 °C)	Sol de sílice	Relación en peso; SiO ₂ coloidal a agente ligante orgánico	Viscosidad inicial (mPas)	Viscosidad después de 1 mes (mPas)	Viscosidad después de 4,5 meses (mPas)
1	U-801	9,3	A7	0,20	Gelificada después de 3h	-	-
2	U-801	9,8	A7	0,40	Gelificada después de 3h	-	-
4	U-801	9,9	B1	0,40	12	12	12
5	U-801	9,4	B2	0,20	20	16	20
6	U-801	10,0	B2	0,40	13	13	11
7	U-801	9,5	B3	0,20	18	17	19
8	U-801	10,0	B3	0,40	12	10	12
9	U-801	8,3	A8	0,20	Gelificada	-	-

ES 2 329 239 T3

N°	Agente ligante orgánico	pH (20 °C)	Sol de sílice	Relación en peso; SiO ₂ coloidal a agente ligante orgánico	Viscosidad inicial (mPas)	Viscosidad después de 1 mes (mPas)	Viscosidad después de 4,5 meses (mPas)
					después de 3h		
10	U-801	8,5	A8	0,40	Gelificada después de 3h	-	-
12	U-801	8,7	B4	0,40	27	24	27
13	U-801	8,4	B5	0,20	37	46	43
14	U-801	8,8	B5	0,40	25	22	26
15	LDM 7602	8,4	A5	0,20	Gelificada después de 7 días	-	-
16	LDM 7602	8,7	A5	0,40	Gelificada después de 14 días	-	
18	LDM 7602	9,1	B6	0,40	7	6	7
20	LDM 7602	9,2	B7	0,40	7	6	7

Como puede verse en la tabla 6, la estabilidad durante el almacenamiento de las dispersiones según la invención es excelente, mientras que las dispersiones comparativas A5, A7, y A8 (que comprenden partículas de sílice no silanizadas) fueron inestables y gelificaron dando un cuerpo sólido sólo después de un corto período de tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una dispersión acuosa sustancialmente estable que opcionalmente comprende de 1 a 20 por ciento en volumen de disolvente orgánico del volumen total de disolvente, comprendiendo dicho método mezclar al menos un compuesto derivado de silano y partículas de sílice coloidal en un medio acuoso para formar partículas de sílice coloidal silanizadas en dicho medio acuoso, mezclar dichas partículas de sílice coloidal silanizadas con un agente ligante orgánico seleccionado de un látex, resinas solubles en agua, polímeros o mezclas de los mismos en un medio acuoso en una relación en peso de sílice a agente ligante orgánico que varía de 0,01 a 2 para formar dicha dispersión acuosa sustancialmente estable.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto derivado de silano es un epoxi-silano.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el compuesto derivado de silano es un epoxi-silano con un grupo glicidoxi.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el método se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 75°C.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la relación en peso de silano a sílice es de 0,01 a 1,5.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el agente ligante orgánico es un látex.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la relación en peso de silano a sílice es de 0,05 a 1.

8. Dispersión acuosa sustancialmente estable que opcionalmente comprende de 1 a 20 por ciento en volumen de disolvente orgánico del volumen total de disolvente, comprendiendo dicha dispersión partículas de sílice coloidal silanizadas y un agente ligante orgánico seleccionado de un látex, resinas solubles en agua, polímeros, o mezclas de los mismos en una relación en peso de sílice a agente ligante orgánico que varía de 0,01 a 2, en la que las partículas de sílice coloidal silanizadas están presentes en una fase acuosa de dicha dispersión.

9. Dispersión según la reivindicación 8, en la que el agente ligante orgánico es un látex.

10. Uso de una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, para aplicaciones de revestimiento.

11. Uso de una dispersión según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, como aditivo para materiales cementífticos.