



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 625**

51 Int. Cl.:
C01B 33/149 (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04101586 .8**
86 Fecha de presentación : **16.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1477457**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2004**

54 Título: **Sílices de precipitación modificadas en la superficie.**

30 Prioridad: **14.05.2003 DE 103 21 575**
12.03.2004 DE 10 2004 012 090

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: **Christian, Hans-Dieter;**
Schubert, Jürgen y
Schmeier, Uwe

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

ES 2 290 625 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).

ES 2 290 625 T3

DESCRIPCIÓN

Sílices de precipitación modificadas en la superficie.

5 La invención se refiere al empleo de sílices de precipitación modificadas en la superficie, cuya superficie se ha modificado por tratamiento con un polímero en el sentido de que aquéllas son apropiadas de modo particularmente satisfactorio para empleo como agente de mateado, a fin de mejorar la transmisión de un barniz, y a un proceso para la producción de las sílices.

10 La modificación de las superficies de las sílices de precipitación se conoce desde hace mucho tiempo y se utiliza para la producción de materiales mejoradores de función para cauchos de silicona, aplicaciones de chorro de tinta o barnices (como agentes de mateado).

15 Así, el documento EP 0922671 describe la producción de una sílice de precipitación hidrófoba, en donde una sílice de precipitación seca convencional se trata con una emulsión de cera de polietileno y posteriormente se muele en un molino clasificador o un molino de lecho fluido en contracorriente.

20 El documento DE 25 13 608 describe un proceso para hidrofobización de sílices finamente divididas por tratamiento de la sílice seca con organosilanos en estado fluidizado a temperaturas de 200 a 300°C.

25 Para la simplificación del proceso de hidrofobización se ha previsto en EP 0 341 383, incorporar emulsiones de aceite de silicona en una suspensión de sílices de precipitación.

30 Un proceso análogo se describe en DE 24 35 860, en el cual una suspensión de sílice de precipitación se transforma con organohalogenosilanos opcionalmente precondensados. Después de filtración del sólido se atempera éste a temperaturas de 300 a 400°C y posteriormente se muele.

35 Sílices de precipitación se emplean a menudo para el mateado de superficies de barniz. Una capa de barniz mateada de este modo debería exhibir bajo ángulos de observación diferentes un brillo lo más pequeño posible. Dado que las sílices de precipitación hidrófilas en barnices pueden tender a una sedimentación fuerte y con ello a ser ya sólo difícilmente susceptibles de agitación o no serlo ya en absoluto, se emplean como agentes de mateado a menudo sílices de precipitación revestidas con cera. Por el revestimiento con cera de la superficie de la sílice, se mejora esencialmente el comportamiento de sedimentación. El agente de mateado ya no se sedimenta o lo hace sólo en proporción tan pequeña que el mismo puede agitarse de nuevo sin gran consumo de energía.

40 En el caso del empleo de barnices claros es deseable no influir en la transparencia del barniz por la incorporación del agente de mateado.

45 Objeto de la presente invención fue por tanto proporcionar sílices modificadas en la superficie que en el caso del empleo como agente de mateado en barnices claros conducen a propiedades mejoradas de los barnices. Se proporciona asimismo un proceso para la producción de las sílices modificadas en la superficie.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que las sílices correspondientes a la invención mejoran la transparencia de los barnices, de tal modo que las mismas exhiben al menos propiedades de sedimentación tan satisfactorias como las sílices que están revestidas con cera de polietileno (cera PE). Por consiguiente, las mismas exhiben ventajas frente a los agentes de mateado revestidos con ceras, que provocan a menudo un enturbiamiento del barniz claro.

55 Se ha encontrado que las sílices de precipitación pueden modificarse por revestimiento con determinados polímeros de tal manera que barnices con un índice de refracción comprendido en el intervalo de 1,4000 a 1,5000, en los cuales se han incorporado las sílices de precipitación correspondientes a la invención, exhiben una transparencia extraordinaria. En comparación con barnices que contienen como agente de mateado sílices convencionales revestidas con cera de polietileno, y tienen un índice de refracción comprendido en el intervalo de 1,4000 a 1,5000, barnices idénticos, que contienen las sílices correspondientes a la invención como agente de mateado, exhiben una transparencia notablemente mejorada, incluso en forma líquida, siendo las propiedades de sedimentación asimismo extraordinarias. Los barnices claros mateados con agentes de mateado convencionales son por regla general turbios en estado líquido, mientras que los barnices claros mateados con las sílices de precipitación correspondientes a la invención son claros y transparentes incluso en forma líquida.

60 Objeto de la presente invención es por tanto el empleo de sílices de precipitación, que exhiben las propiedades físico-químicas siguientes, $d_{50} = 1-50 \mu\text{m}$, $\text{DBP} = 100-600 \text{ g}/100 \text{ g}$ y contenido de C 1-20%, y cuya superficie se ha modificado con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano de tal manera que las sílices de precipitación modificadas mejoran la transmisión de un barniz que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% en peso de estas sílices de precipitación modificadas, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos un 20%, para mejorar la transmisión de un barniz.

ES 2 290 625 T3

Objeto de la presente invención es adicionalmente un proceso para la producción de sílices de precipitación modificadas en la superficie de esta clase, por

- 5 a) precipitación de una solución de silicato alcalino con un agente de acidificación en condiciones débilmente ácidas a alcalinas,
- b) adición ulterior de un agente de acidificación para ajustar un valor de pH de 7 a 2 con obtención de una suspensión de sílice,
- 10 c) filtración del sólido precipitado y
- d) secado del sólido mediante secado prolongado, p. ej. secado en tubo giratorio o secado en disco, o por secado breve, p. ej. secador de pulverización, secador rotatorio instantáneo, de tal manera que el producto tiene una humedad residual inferior a 10%, caracterizado porque,
- 15 en el paso
- e) la sílice precipitada se trata con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano, seleccionándose la cantidad y la clase del polímero de tal manera que la sílice de precipitación modificada mejora la transmisión de un barniz claro que tiene un índice de refracción $n_D20 = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada de referencia, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación tratada con una cera de polietileno, al menos un 20%.
- 20

25 En el caso de las sílices modificadas en la superficie correspondientes a la invención se trata de sílices de precipitación que se han recubierto con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano, y mejoran con ello la transmisión de un barniz claro que tiene un índice de refracción $n_D20 = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno al menos un 20%. Preferiblemente, la transmisión se mejora al menos un 25%, particularmente 30%. En el caso de la sílice de referencia tratada con cera de polietileno se trata preferiblemente de ACEMATT OK 412, un producto comercial de la firma Degussa, con una especificación según la información del producto de 12/02, que se incorpora expresamente por la presente en el contenido de la descripción de la presente invención. Como sílices de precipitación de referencia pueden emplearse también sílices de precipitación que contienen la misma sílice sin tratar y están revestidas con una cera de polietileno.

30

35

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 290 625 T3

De acuerdo con la información del producto de 12/02, ACEMATT® OK 412 exhibe las características PC siguientes:

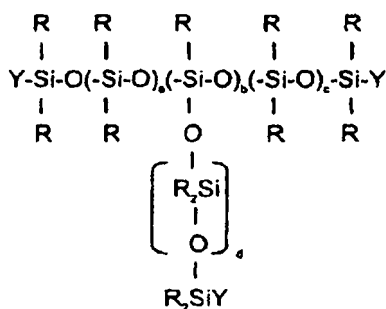
Características y Métodos de Ensayo	Unidades	ACEMATT® OK 412
Pérdida por secado 2 h a 105°C basada en DIN EN ISO 787-2	%	6
Pérdida por calcinación ¹⁾ 2 h a 1000°C basada en DIN EN ISO 3262-1	%	13
Valor de pH al 5% en agua basada en DIN EN ISO 787-0	--	6
Contenido de sulfato como SO ₄ por espectroscopia IR, método Degussa	%	1
Valor medio de tamaño de partícula (TEM), valor d50 (difracción láser)	μm	3 6,0
Tratamiento de la superficie		orgánico
Densidad apisonada sin tamizar basada en DIN EN ISO 787-11	g/l	130
Densidad basada en DIN EN ISO 787-10	g/cm ³	1,9
Número de aceite basado en DIN EN ISO 787-5	g/100 g	220
Contenido de SiO ₂ ²⁾ basado en DIN EN ISO 3262-19	%	98
1) referido a sustancia seca		
2) referido a sustancia calcinada		

Las sílices correspondientes a la invención se caracterizan adicionalmente por los datos físico-químicos siguientes:

Distribución de partículas d50: 1-40 μm, 1-30 μm, 2-20 μm y 3-15 μm
 Absorción de aceite DBP: 150-500 g/100 g, 200-450 g/100 g y 250-400 g/100 g
 Contenido de C: 1-10% y 2-8%
 Índice Sears V₂: < 25 ml/5 g

En el caso de los poliorganosiloxanos modificados se trata particularmente de poliorganosiloxanos modificados con poliéter y modificados con acrilato o poliácido.

En una forma de realización preferida de la presente invención se emplean poliorganosiloxanos con la estructura general siguiente:

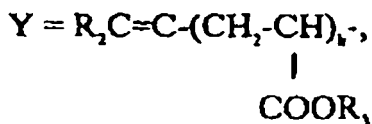


ES 2 290 625 T3

donde son

Y = -OH, -OR o

5 Y = H₅C₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- o



10

R = alquilo, particularmente metilo o etilo,

15

R₂ = alquilo,

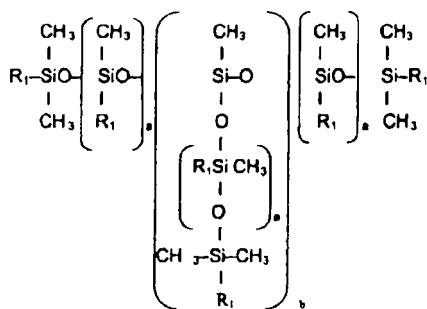
R₃ = alquilo,

20

a = 0-100, b = 0-100, c = 0-100, d = 0-100,

m = 0-100 y k = 0-100.

25 En una forma de realización preferida adicional de la presente invención se emplean poliorganosiloxanos con la estructura general siguiente:



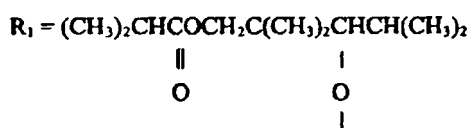
30

35

40 donde son

R₁ = un resto metilo o

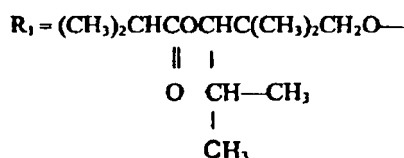
45



50

y/o

55



60 y la suma de las unidades a es = 0 a 100, la suma de las unidades b es = 0 a 15, donde en los restos R₁ la relación de metilo a restos alcoxi es menor que 50:1 y b es ≥ 1, cuando a es = 0 y a es ≥ 5, cuando b es = 0. Datos más detallados, particularmente en cuanto a la producción de estos polisiloxanos, pueden deducirse del documento DE 36 27 782 A1.

65 Bajo resto alquilo deben entenderse restos alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 100 átomos C, preferiblemente 1 a 25, y de modo particularmente preferible 1 a 10 átomos C, así como restos cicloalquilo con 1 a 15 átomos C. Los restos alquilo pueden contener uno o más enlaces dobles o triples, y átomos individuales pueden estar reemplazados por heteroátomos tales como O, N o S.

ES 2 290 625 T3

En los pasos a) y b) del proceso correspondiente a la invención se emplea como solución acuosa de silicato alcalino preferiblemente silicato de sodio (vidrio soluble) con una densidad de aprox. 1,343 kg/l, con una proporción en peso de 27,3% SiO₂ y 7,9% Na₂O. Como agente de acidificación puede emplearse cualquier ácido mineral, particularmente ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄, de 96% o CO₂).

5

En el paso a)

Los componentes, como se describe p. ej. en el documento DE 31 44 299, se mezclan mutuamente con agitación. Opcionalmente, la adición del agente de acidificación o de agente de acidificación simultáneamente con vidrio soluble puede realizarse en una carga inicial de agua o silicato de sodio. En relación con esto, debe observarse que la precipitación se realiza con mantenimiento de un valor de pH débilmente ácido a alcalino. El valor de pH es particularmente 6-12. Opcionalmente, la precipitación puede realizarse a valor de pH constante o índice de álcali constante.

10

En el paso b)

15

Por adición de un agente de acidificación, en este caso particularmente el agente de acidificación empleado ya para la precipitación, se ajusta un valor de pH en el intervalo ácido o neutro (pH 7 a 2).

En el paso c)

20

La sílice contenida en la suspensión opcionalmente después de un tiempo de espera de 0 a 90 minutos, preferiblemente 15 a 60 minutos, se filtra y se lava hasta reacción neutra con agua desionizada.

En el paso d)

25

El sólido se seca mediante secado breve, p. ej. secado por pulverización, secado rotativo instantáneo o secado prolongado, p. ej. secado en tubo giratorio o secado en disco, de tal modo que el producto tenga una humedad residual menor que 10%.

30

La modificación de la superficie (paso e)) puede realizarse en diversos momentos.

En una forma de realización 1)

del proceso correspondiente a la invención se incorpora en el paso b) en la suspensión de sílice ajustada a pH 7-2 en el paso e), 0,5-30% en peso del polímero modificador de la superficie. La adición se realiza preferiblemente con una duración comprendida entre 1 y 30 minutos, particularmente 5 a 15 minutos, y preferiblemente se realiza a la temperatura de reacción de la precipitación en el paso a), es decir particularmente a 50 hasta 90°C, preferiblemente 50-65°C. A continuación, la sílice modificada en la superficie se filtra y se seca como se ha descrito para los pasos c) y d).

35

En una forma de realización 2)

de la presente invención, la sílice precipitada de acuerdo con los pasos a) y b) se filtra como se describe para el paso c), se lava opcionalmente con agua desionizada, se resuspende nuevamente a continuación con agua o ácido sulfúrico o una mezcla de agua y ácido sulfúrico y seguidamente se añade a la suspensión en el paso e) 0,5-30% en peso del polímero modificador de la superficie y la suspensión así obtenida se pulveriza en un secador de pulverización, de tal modo que la modificación de las superficies se realiza durante el proceso de secado. Adicionalmente, puede concebirse también la inyección simultánea de suspensión de sílice y siloxano. El secado por pulverización se realiza a 200-500°C, de tal modo que el producto exhibe una humedad residual menor que 10%. El contenido de sólidos de la suspensión de sílice a pulverizar puede alcanzar hasta 25% en peso.

45

50

En una forma de realización 3)

del proceso correspondiente a la invención, la sílice se produce y se seca como se describe en los pasos a)-d). A continuación, la sílice de precipitación seca se trata y se mezcla íntimamente en el paso e) con 0,5-30% en peso del polímero modificador de la superficie. La adición del polímero se realiza en el transcurso de 0 a 120 min, preferiblemente en el transcurso de 0 a 60 min, y de modo especialmente preferible en el transcurso de 0 a 30 min. La mezclado se realiza adicionalmente durante 0-2 h a 20-150°C. Preferiblemente, la mezclado se realiza a 20-100°C, de modo especialmente preferible a 20-80°C. El proceso de mezcla se realiza preferiblemente durante 0-1 h y de modo especialmente preferible 0-30 min.

55

60

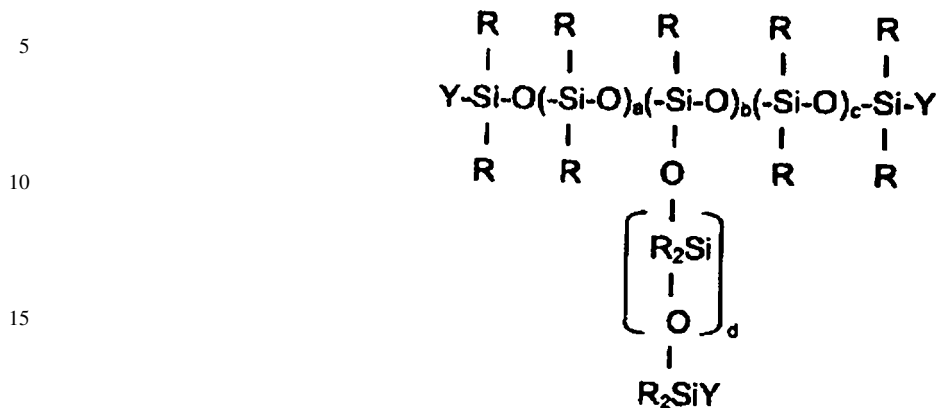
En el proceso de producción correspondiente a la invención, la adición de los polímeros se realiza preferiblemente de tal manera que durante la reacción del polímero con la sílice se ajusta una relación de polímero a sílice de 0,5 g:100 g hasta 30 g:100 g, particularmente de 2 g:100 g a 20 g:100 g, y especialmente 3 g:100 g a 13 g:100 g.

65

Como polímeros modificadores de la superficie pueden emplearse en el proceso correspondiente a la invención poliorganosiloxanos o poliorganosiloxanos modificados. En el caso de los poliorganosiloxanos modificados se trata particularmente de poliorganosiloxanos modificados con poliéter y modificados con acrilato o poliácido. Adicionalmente pueden emplearse polialcoxisiloxanos.

ES 2 290 625 T3

En una forma de realización preferida de la presente invención se emplean poliorganosiloxanos con la estructura general siguiente:

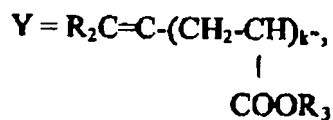


20 donde son

Y = -OH, -OR o

Y = H₅O₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- o

25



R = alquilo, particularmente metilo o etilo,

35

R₂ = alquilo,

R₃ = alquilo,

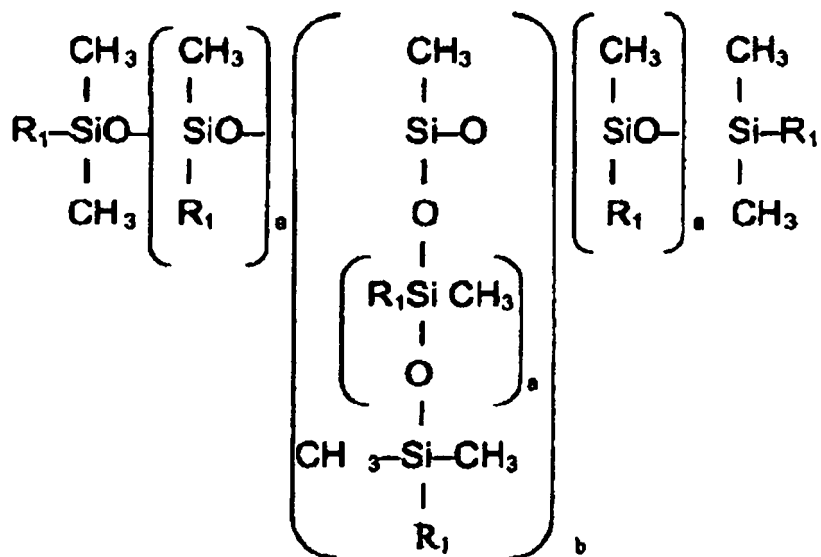
a = 0-100, b = 0-100, c = 0-100, d = 0-100,

40

m = 0-100 y k = 0-100.

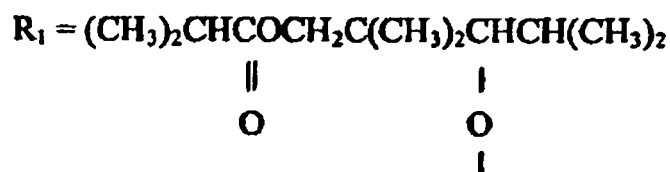
En una forma de realización preferida adicional de la presente invención se emplean poliorganosiloxanos con la estructura general siguiente:

45

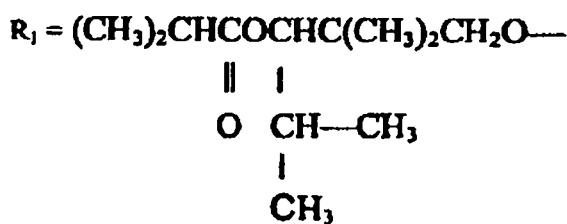


donde

R₁ es = un resto metilo o



y/o



y la suma de las unidades a es = 0 a 100 y la suma de las unidades b es 0 a 15, donde en el caso de los restos R₁ la relación de metilo a restos alcoxi es menor que 50:1 y b es ≥ 1, cuando a es = 0 y a es ≥ 5, cuando b es = 0. Datos más detallados, particularmente en cuanto a la producción de estos polisiloxanos pueden deducirse del documento DE 36 27 782 A1. El contenido de esta solicitud de patente es asimismo objeto de la presente solicitud.

Opcionalmente, en las formas de realización 1) y 2) puede añadirse además un adyuvante de emulsión como p. ej. LA-S 687 (firma TEGO GmbH). Esto está indicado particularmente en el caso de los compuestos orgánicos de silicio, que no son solubles en agua.

Para la consecución de la distribución de partículas más deseada es necesario que después del secado de las sílices modificadas en la superficie se realice en el paso f) una molienda con tamizado simultáneo. Esta molienda puede realizarse en molinos de corriente transversal convencionales (p. ej. de la firma Alpine, o la firma Netzsch-Condux).

Para la evitación de granos excesivamente gruesos o grumos es conveniente, después del secado de las sílices de precipitación modificadas en la superficie o después de o durante la molienda en el paso f) separar las partículas que tienen un diámetro superior a 50 μm, preferiblemente superior a 30 μm, y especialmente superior a 20 μm. Esto puede realizarse dependiendo de la finura del agente de mateado p. ej. por medio de un tamiz adecuado o de un equipo de tamizado, que puede estar integrado también en el molino.

Los datos físico/químicos de las sílices de precipitación correspondientes a la invención se determinan con los métodos siguientes:

Determinación de la transmisión de los barnices

La medida de la transmisión se realizó con un espectrofotómetro UV/Vis Specord 200 de la firma ANALYTIK JENA GmbH en cubetas de cuarzo de 1 cm a la temperatura ambiente contra aire como referencia. La abertura de rendija y la amplitud de paso eran 2 nm.

Para ello se cargó inicialmente un barniz SH con un índice de refracción n_D20 = 1,4492 y la composición general siguiente:

30,2% en peso xilol

15,1% en peso etoxipropanol

15,1% en peso etanol

39,6% en peso Plastopal BT, al 60% (resina urea-formaldehído, que contiene grupos uretano y que está eterificada con alcoholes de cadena corta, de la firma BASF AG, Ludwigshafen)

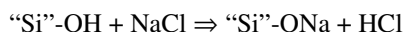
y se incorporaron los 2,5 g del agente de mateado respectivo (sílice modificada en la superficie). A este fin, el agente de mateado se dispersó a la temperatura ambiente con un agitador de paletas durante 10 min a 2000 revoluciones/min,

ES 2 290 625 T3

en 50 g del barniz SH-Lack. La dispersión se realizó en un vaso mezclador de polietileno de 180 ml a la temperatura ambiente. Los diámetros de las paletas del agitador eran 43 mm. A continuación se introdujo la dispersión recién preparada en cubetas de cuarzo de 1 cm y se registró el espectro UV/Vis, en transmisión entre 190 y 1100 nm.

5 *Determinación del índice Sears modificado de las sílices*

Por la valoración de las sílices con solución de hidróxido de potasio en el campo de pH 6 a pH 9 puede determinarse el índice Sears modificado (denominado en lo sucesivo índice Sears V_2) como medida del número de grupos hidroxilo libres. El método de determinación está basado en las reacciones químicas siguientes, donde "Si"-OH simboliza un grupo silanol:



Realización

Se muelen 10,00 g de una sílice en polvo en forma de bolitas o granular con $5 \pm 1\%$ de humedad durante 60 segundos en el molino universal IKA M20 (550 W; 20.000 rpm). Eventualmente debe ajustarse el contenido de humedad por secado a 105°C en el armario secador o mojado uniforme. Se pesan 2,50 g de la sílice así tratada a la temperatura ambiente en un recipiente de valoración de 250 ml y se tratan con 60,0 ml de metanol para análisis. Después de humectación total de la muestra se añaden 40,0 ml de agua desionizada y se dispersa mediante un aparato Ultraturrax T 25 (eje de agitación KV-18G, diámetro 18 mm) durante 30 segundos a una velocidad de rotación de 18.000 rpm. Con 100 ml de agua desionizada se pasan por lavado a la suspensión las partículas de muestra que se adhieren al borde del vaso y al agitador y se atempera en un baño maría termostatzado a 25°C.

El aparato de medida del pH (firma Knick, tipo: medidor de pH 766 Calimatic con sensor de temperatura) y el electrodo de pH (electrodo combinado de la firma Schott, tipo N7680) se calibran con empleo de soluciones tampón (pH 7,00 y 9,00) a la temperatura ambiente. Con el medidor de pH se mide primeramente el valor de pH inicial de la suspensión a 25°C, y se ajusta luego el valor de pH a 6,00 dependiendo del resultado con solución de hidróxido de potasio (0,1 mol/l) o solución de ácido clorhídrico (0,1 mol/l). El consumo de solución de KOH o HCl en ml hasta pH 6,00 corresponde a V_1' .

Después de ello se dosifican 20,0 ml de solución de cloruro de sodio (250,00 g NaCl para análisis completado hasta 1 l con agua desionizada). Se continúa luego la valoración con KOH 0,1 mol/l hasta un valor de pH de 9,00. El consumo de solución de KOH en ml hasta pH 9,00 corresponde a V_2' .

A continuación se normalizan los volúmenes V_1' , o V_2' primeramente a la pesada teórica de 1 g y se multiplican por el factor 5, con lo cual V_1 y el índice Sears V_2 se expresan en las unidades ml/5 g. Las medidas se realizan en todos los casos como determinaciones por duplicado.

Absorción de DBP

La absorción de DBP (índice DBP), que es una medida del poder absorbente de la sílice de precipitación, se determina como sigue basándose en la norma DIN 53601:

Realización

12,50 g de sílice en polvo o en forma de bolitas con 0-10% de contenido de humedad (opcionalmente se ajusta el contenido de humedad por secado a 105°C en el armario secador) se introducen en la cámara de amasado (artículo número 279061) del absorciómetro Brabender "E". En el caso de granulados, se emplea la fracción tamizada de 3,15 a 1 mm (tamices de acero inoxidable de la firma Retsch) (por compresión ligera de los granulados con una espátula de plástico a través del tamiz con amplitud de poro 3,15 mm). Con mezcladura continua (velocidad de rotación de las paletas del amasador 125 rpm) se añade gota a gota a la temperatura ambiente mediante el "Dosimaten Brabender T 90/50" ftalato de dibutilo con una velocidad de 4 ml/min a la mezcla. La mezcladura se realiza con sólo un pequeño consumo de potencia y se observa con ayuda del indicador digital. Hacia el final de la determinación la mezcla se vuelve pastosa, lo que viene indicado por un aumento brusco del consumo de potencia. Para una indicación de 600 dígitos (par de torsión de 0,6 Nm) se paran por medio de un contacto eléctrico tanto la amasadora como la dosificación de DBP. El motor síncrono para la adición de DBP está acoplado con un mecanismo contador digital de tal manera que el consumo de DBP puede leerse en ml.

Evaluación

La absorción de DBP se indica en g/100 g y se calcula con ayuda de la fórmula siguiente a partir del consumo de DBP medido. La densidad de DBP tiene a 20°C un valor típico de 1,047 g/ml.

$$\text{Absorción de DBP en g/100 g} = \text{consumo de DBP en ml} * \text{densidad del DBP en g/ml} * 100/12,5 \text{ g.}$$

ES 2 290 625 T3

La absorción de DBP se define para la sílice seca anhidra. En el caso del empleo de sílices de precipitación húmedas, el valor debe corregirse por medio de la tabla de corrección siguiente.

El valor de corrección correspondiente al contenido de agua se suma al valor DBP determinado experimentalmente; p. ej., si el contenido de agua fuese 5,8%, ello significa un aumento de 33 g/100 g para la absorción de DBP.

Tabla de corrección para la absorción de ftalato de dibutilo – anhidro -

% Agua	% Agua				
	. 0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Determinación de la humedad de las sílices

Según este método se determinan basándose en ISO 787-2 los contenidos volátiles (en lo sucesivo se hace mención de la simplificación media “humedad”) de la sílice después de 2 horas de secado a 105°C. Esta pérdida por secado está constituida por regla general predominantemente por humedad acuosa.

Realización

En un vidrio de reloj seco con tapa esmerilada (diámetro 8 cm, altura 3 cm) se pesan 10 g de la sílice en polvo, en forma de bolitas o granular con exactitud de 0,1 mg (pesada E). La muestra se seca con la tapa retirada durante 2 h a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ en un armario secador. A continuación se tapa el vidrio del reloj y se enfría en un armario desecador con gel de sílice como agente desecante a la temperatura ambiente. La pesada A se determina gravimétricamente.

Se determina la humedad en % de acuerdo con $(E \text{ en g} - A \text{ en g}) * 100\% / E \text{ en g}$.

La medida se realiza como determinación por duplicado.

Terminación de la pérdida por calcinación

2 h a 1000°C después de secado, DIN 55921/3,4, ISO 3262

Determinación del valor d50

Distribución del tamaño de los agregados por difracción láser (Coulter)

Aparatos

Aparato de difracción láser LS 230, firma Coulter

Dedo de ultrasonidos Bandelin, tipo HD 2200 con cuerno DH 13 G

ES 2 290 625 T3

Baño de enfriamiento, 80 ml

Pipeta Eppendorf de 5 ml

5 Vaso de centrifuga, altura 7 cm, \varnothing 3 cm

Cápsula Petri, altura 4 cm, \varnothing 7 cm

10 Vaso Dewar, altura 21 cm, \varnothing 4 cm

Termómetro digital, exactitud $\pm 0,1$ K

Productos químicos:

15 Etanol, para análisis, firma Merck

Triton X-100, firma Merck

20 Hexametafosfato de sodio, firma Baker

Preparación de las muestras

Se introducen los granulados en un mortero y los trozos de granulados gruesos se trituran, no se muelen en el mortero. Se pesa 1 g de sílice no envejecida (lapso de tiempo hasta la producción, max. 10 días) en un vasito de bordes laminados de 30 ml y se trata con 20 ml de la solución de dispersión (20 g de hexametafosfato de sodio completados hasta 1000 ml con agua desmineralizada). A continuación se dispone la muestra en un baño de enfriamiento, que impide el calentamiento fuerte de la suspensión, y se trata durante 1 min con ultrasonidos (potencia 20 W, pulsación 80%). Para cada sílice se preparan sucesivamente 3 patrones de solución de dispersión.

30 Hasta que se realiza la adición de las muestras en el módulo de líquido, la suspensión se mantiene en una cápsula Petri con agitador magnético, a fin de impedir la sedimentación eventual.

Realización

35 Desde el comienzo de la medida se dejan en recalentamiento el aparato y el módulo de líquido al menos 30 min y se lava el módulo (línea de menú "control/lavado") automáticamente durante 10 min. En la línea de control del soporte lógico Coulter se selecciona en el punto de menú "medidas" la ventana de datos "calcular el modelo opt." y se fija el índice de refracción (índice de refracción real del líquido = 1,332; índice de refracción real del material = 1,46, imaginario = 0,1).

40 En la ventana de datos "ciclo de medida" se ajusta el rendimiento de velocidad de la bomba al 26% y la potencia de ultrasonidos al 3%. Deben activarse los puntos de ultrasonidos "durante la adición de la muestra", "antes de cada medida" y "durante la medida".

45 Adicionalmente, se seleccionan en esta ventana de datos los puntos siguientes:

Medida offset (una vez al día)

Ajuste

50 Medida de fondo

Ajuste de la concentración de medida

55 Introducción de información de la muestra

Introducción de información de medida

Iniciación de dos medidas

60 Lavado automático

Datos con PIDS

65 Una vez terminada la calibración, se realiza la adición de las muestras. Se añade mientras tanto sílice dispersada, hasta que se alcanza una absorción de la luz de aprox. 45% y el aparato indica OK.

ES 2 290 625 T3

La medida se realiza con el modelo Fraunhofer, utilizando el soporte lógico estándar del aparato de difracción láser LS 230, de la firma Coulter.

5 Para cada adición de muestra se realizan 3 determinaciones de 60 segundos por duplicado. A partir de la curva de datos brutos el soporte lógico calcula la distribución de tamaños de partícula basándose en la distribución volumétrica.

Determinación del contenido de C

Aparatos

10 C-mat 500 de la firma Ströhlein Instruments

Balance analítica

15 Navecillas de porcelana con tapa

Pinzas

20 Cucharilla dosificadora

Reactivos

25 Muestra de control Euro-Analysen 077-2 (firma Ströhlein Instruments)

Oxígeno

Realización

Medida de la Muestra de Control

30 En primer lugar se mide la muestra de control. Para ello se pesan en una navecilla de porcelana calcinada y enfriada 0,14-0,18 g en una balanza analítica. En el caso del empleo de la tecla de inicio se asume el peso, dado que la balanza está acoplada al instrumento C-mat. La navecilla debe empujarse en el transcurso de 30 segundos hacia el centro del tubo de combustión. Una vez terminada la combustión, el valor de medida se transforma en impulsos y se evalúa por medio del ordenador. Se realizan dos determinaciones y más. Eventualmente debe ajustarse nuevamente el factor del aparato. El factor se calcula según la fórmula siguiente:

$$40 \quad \text{Factor} = \frac{\text{valor teórico} * \text{pesada} * 100}{\text{impulsos}}$$

Medida de las Muestras de Sílice

45 Después de la determinación del factor se miden las muestras de sílice. Para ello se pesan en cada caso 0,04-0,05 g de la sílice en una navecilla de porcelana y la navecilla de porcelana se tapa con una tapa de porcelana. A continuación se miden las muestras de sílice análogamente a la muestra de control. En el caso de desviaciones > 0,005% se realiza una tercera medida y eventualmente medidas adicionales y se calcula el valor medio.

Evaluación

El contenido de carbono se calcula según la fórmula siguiente:

$$55 \quad \% C = \frac{I * F * 10^{-5}}{E * 1000}$$

En ella significan:

60 I: impulsos

F: factor

E: pesada en g

65

ES 2 290 625 T3

Comunicación del resultado

El resultado se expresa en % de C con dos cifras decimales después de la coma.

5 *Observaciones*

El manejo del "C-mat 500" puede inferirse de las instrucciones de empleo de la firma Ströhlein Instruments.

10 Los ejemplos siguientes sirven para ilustración de la invención y no limitan el alcance de protección de la misma, tal como se expresa en las reivindicaciones de patente.

Ejemplos 1-3

15 La producción de la sílice se realiza basándose en DE 1767332:

En un vaso de precipitados de 120 l susceptible de calentamiento provisto de agitador se cargan inicialmente 80 l de agua y se ajusta con 5,5 l de vidrio soluble (densidad: 1,346 g/l, contenido de SiO₂ = 27,3%, contenido de Na₂O = 7,9%) al índice de álcali 20. La carga inicial se calienta a 85°C. A esta temperatura se realiza la precipitación total. Después de ello se dosifican paralelamente vidrio soluble con una velocidad de dosificación de 207 ml/min y ácido sulfúrico (50%) con una velocidad de dosificación de 45 ml/min, de tal modo que el índice de álcali no se altere. A partir de los 30 min, se conecta un equipo de cizallamiento, que cizalla tan intensivamente la suspensión de precipitado durante la precipitación ulterior que al final de la precipitación se obtiene una distribución de partículas de d₅₀ = 7 μm. Después de los 45 min, se interrumpe la dosificación de vidrio soluble y ácido sulfúrico durante 30 min. Se conecta luego una vez más la adición de vidrio soluble y ácido sulfúrico y se dosifican con la misma velocidad que anteriormente. Después de 45 min adicionales, se interrumpe nuevamente la dosificación de vidrio soluble y se dosifica ácido sulfúrico hasta que se alcanza un pH de 3,5. Después de ello se da por terminada la precipitación.

20 A continuación se añade la cantidad indicada en la tabla siguiente de emulsión de poliorganosiloxano (TEGO Foamex 1435, firma TEGO GmbH) de una sola vez a la suspensión de sílice y se continúa agitando a temperatura elevada durante un periodo de 30 min. Seguidamente, se filtra la sílice así revestida basándose en DE 17 67 332, se lava, se seca, se muele y se tamiza.

30 La Tabla 1 presenta una comparación de 3 sílices modificadas en la superficie producidas según el procedimiento anterior, con una sílice sin tratar ACEMATT HK 400 (producto comercial asequible libre al público de la firma DE-GUSSA). En los ejemplos 1-3 se trata de sílices que han sido tratadas con cantidades diferentes de poliorganosiloxano.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	Unidad	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Silice		ACEMATT HK 400	ACEMATT HK 400	ACEMATT HK 400	ACEMATT HK 400
Fabricante y vendedor		DEGUSSA AG	DEGUSSA AG	DEGUSSA AG	DEGUSSA AG
Cantidad	1	-	60	60	60
Contenido de sólidos de la suspensión de sílice	g/l	-	80	80	80
Siloxano		-	Emulsión acuosa con 20% de contenido de etoxipolisiloxano	Emulsión acuosa con 20% de contenido de etoxipolisiloxano	Emulsión acuosa con 20% de contenido de etoxipolisiloxano
Cantidad de la emulsión de siloxano añadida	kg		1,25	2,50	5,00
Temperatura de agitación	°C		60	60	60
Duración de agitación	min		30	30	30
d_{50}	μm	7.55	6.63	7.45	8.55
DBP	g/100g	273	288	278	254
Contenido de C	%	0	2.1	6.3	11.1
Índice Sears	ml/5g	n. b.	21.1	14	10.6
Pérdida por secado	%	4.5	4.1	3.5	2.8
Pérdida por calcinación	%	4.9	5.5	10.2	17.7

ES 2 290 625 T3

Ejemplo 4

Comparación de los agentes de mateado correspondientes a la invención con un agente de mateado de la técnica anterior, por medidas de transmisión de barnices. Para ello se produjeron tres mezclas de barniz, incorporándose en cada caso 2,5 g de un agente de mateado en 50 g de un barniz SH (índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$) de la composición general siguiente:

30,2% en peso xilol

15,1% en peso etoxipropanol

15,1% en peso etanol

39,6% en peso Plastopal BT, al 60% (resina urea-formaldehído, que contiene grupos uretano y que está eterificada con alcoholes de cadena corta, de la firma BASF AG, Ludwigshafen).

Preparación de la muestra

Para la medida se dispersaron 2,5 g del agente de mateado a la temperatura ambiente con un agitador de paletas durante 10 min a 2000 revoluciones/min en 50 g de barniz SH-Lack. La dispersión se realiza en un vaso mezclador de polietileno de 180 ml a la temperatura ambiente. El diámetro de las paletas del agitador es 43 mm.

Medida

Se registran los espectros UV-Vis de las dispersiones recién preparadas en transmisión entre 190 y 1100 nm. Las medidas se realizan en un espectrofotómetro UV-Vis Specord 200 de la firma Analytik Jena GmbH en cubetas de cuarzo de 1 cm a la temperatura ambiente contra aire como referencia. La abertura de rendija y la amplitud de paso son 2 nm.

De acuerdo con las prescripciones anteriores se midieron los valores de transmisión de barnices que contenían un agente de mateado de acuerdo con el Ejemplo 2 ó 3 o un agente de mateado ACEMATT OK 412 recubierto con cera de polietileno. En el caso de ACEMATT OK 412 se trata de un producto comercial asequible libremente al público de la firma Degussa AG, correspondiente a la información de producto de 12/02. Adicionalmente, se midieron los valores de transmisión del barniz puro sin agente de mateado.

Se obtuvieron los valores de transmisión siguientes:

Designación de la muestra	Transmisión en % a 600 nm	Transmisión en % a 700 nm	Contenido de C en %
Barniz SH sin mateado	92,9	93,0	No determinado
Ejemplo comparativo 2, ACEMATT OK 412	35,1	39,5	5,2
Ejemplo 2	76,8	77,5	6,3
Ejemplo 3	85,8	86,5	11,1

Como puede deducirse de la tabla anterior, los valores de transmisión de los barnices que contienen los agentes de mateado correspondientes a la invención del Ejemplo 2 ó 3 están muy próximos a los del barniz puro sin matear. Por consiguiente, estos barnices son muy claros y transparentes.

Un barniz que contiene el agente de mateado convencional muy extendido ACEMATT OK 412, exhibe una transmisión al menos 35% más deficiente, lo que se pone de manifiesto por un enturbiamiento fuerte del barniz.

Las figuras 1 y 2 siguientes muestran barnices SH, que contienen un agente de mateado de acuerdo con el Ejemplo 2 ó 3, comparados en cada caso con un barniz SH idéntico que contiene ACEMATT OK 412. Se aprecia muy claramente que los barnices que contienen los agentes de mateado correspondientes a la invención son sensiblemente más claros.

ES 2 290 625 T3

REIVINDICACIONES

1. Empleo de una sílice de precipitación,

caracterizado porque,

la misma exhibe las características fisicoquímicas siguientes:

d50:	1-50 μm
DBP:	100-600 g/100 g
contenido de C:	1-20%

y

porque su superficie se ha modificado por tratamiento con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano en el sentido de que la sílice de precipitación modificada mejora la transmisión de un barniz claro, que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz claro idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos un 20%,

a fin de mejorar la transmisión de un barniz.

2. Empleo según la reivindicación 1,

caracterizado porque,

se mejora la transmisión de un barniz que tiene un índice de refracción de 1,4000 a 1,5000.

3. Empleo según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizado porque,

se mejora la transmisión de un barniz claro.

4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque,

la sílice de precipitación tiene un índice Sears $V_2 < 25 \text{ ml/5 g}$.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque,

la sílice de precipitación tiene una distribución de partícula d50 de 1-40 μm .

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque,

la sílice de precipitación tiene una absorción de aceite DBP: 200-500 g/100 g.

7. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque,

el contenido de carbono de la sílice de precipitación es 1-10%.

8. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 7,

caracterizado porque,

la sílice de precipitación modificada con los organopolisiloxanos y/u organopolisiloxanos modificados y/o polialcoxisiloxanos mejora la transmisión de un barniz claro, que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos un 25%.

ES 2 290 625 T3

9. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizado porque,

5 la sílice de precipitación modificada con los organopolisiloxanos y/u organopolisiloxanos modificados y/o polialcoxisiloxanos mejora la transmisión de un barniz claro, que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos un 30%.

10 10. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 9,

caracterizado porque,

15 la sílice de precipitación modificada con los organopolisiloxanos y/o los organopolisiloxanos modificados y/o polialcoxisiloxanos exhibe una transmisión mejorada con relación a ACEMATT® OK 412 como sílice de precipitación de referencia.

11. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 9,

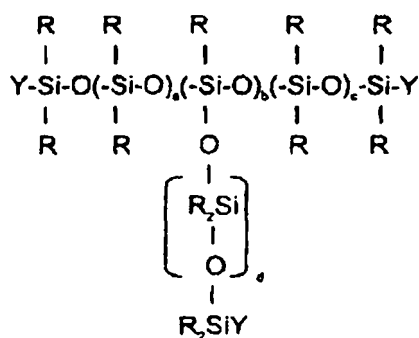
20 **caracterizado** porque,

la sílice de precipitación modificada con los organopolisiloxanos y/o los organopolisiloxanos y/o polialcoxisiloxanos modificados exhibe una transmisión mejorada con relación a una sílice de precipitación de referencia, donde la sílice de precipitación de referencia es la misma sílice de precipitación sin tratar, pero recubierta con una cera de polietileno.

12. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 11,

caracterizado porque,

30 la sílice de precipitación se ha modificado con un poliorganosiloxano que tiene la estructura general siguiente:



donde son

50 $Y = -OH, -OR$ o

$Y = H_5C_2-O-(C_2H_4O)_m-$, $H_7C_3-O-(C_3H_6O)_m-$ o

55 $Y = R_2C=C-(CH_2-CH)_r-$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad COOR_s$

60 $R =$ alquilo, particularmente metilo o etilo,

$R_2 =$ alquilo,

65 $R_3 =$ alquilo,

$a = 0-100$, $b = 0-100$, $c = 0-100$, $d = 0-100$,

ES 2 290 625 T3

la sílice precipitada se trata con un poliorganosiloxano y/o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano, seleccionándose la cantidad y la clase del polímero de tal manera que la sílice de precipitación modificada mejora la transmisión de un barniz claro que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% en peso de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos un 20%.

15. Proceso según la reivindicación 14,

caracterizado porque,

en la suspensión de sílice ajustada en el paso b) a pH 7-2, se añaden en el paso e) 0,5-30% en peso del polímero modificador de la superficie.

16. Proceso según la reivindicación 14 ó 15,

caracterizado porque,

la adición en el paso e) se realiza con una duración de 1 a 30 minutos bajo agitación.

17. Proceso según una de las reivindicaciones 14 a 16,

caracterizado porque,

la temperatura de la suspensión de sílice en el paso e) es 20-100°C.

18. Proceso según la reivindicación 17,

caracterizado porque,

la sílice filtrada y opcionalmente lavada con agua desionizada según el paso c) se resuspende con agua o ácido sulfúrico o una mezcla de agua y ácido sulfúrico y a continuación se añaden a la suspensión en el paso e) 0,5-30% en peso del polímero modificador de la superficie y la suspensión así obtenida se seca, secándose preferiblemente por pulverización.

19. Proceso según la reivindicación 18,

caracterizado porque,

el secado según el paso e) se realiza de tal modo que el producto tiene una humedad residual menor que 10%.

20. Proceso según la reivindicación 18 ó 19,

caracterizado porque,

la temperatura de la suspensión de sílice en el paso e) es 20-100°C.

21. Proceso según la reivindicación 14,

caracterizado porque,

la sílice, después del paso d), se trata y se mezcla íntimamente en el paso e) con 0,5-30% en peso de un polímero modificador de la superficie.

22. Proceso según la reivindicación 21,

caracterizado porque,

la adición en el paso e) se realiza con una duración de 0 a 120 minutos bajo mezclado.

23. Proceso según la reivindicación 22,

caracterizado porque,

la sílice y el polímero se mezclan ulteriormente durante 0-2 h.

ES 2 290 625 T3

24. Proceso según una de las reivindicaciones 21 a 23,

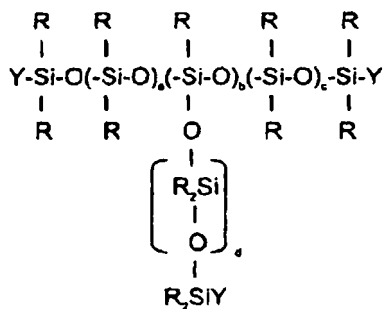
caracterizado porque,

la temperatura de la mezcla en el paso e) es 20-150°C.

25. Proceso según una de las reivindicaciones 14 a 24,

caracterizado porque,

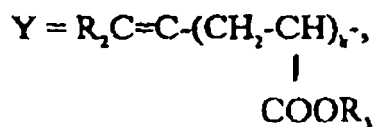
en cuanto al poliorganosiloxano se trata de un poliorganosiloxano con la estructura general siguiente:



donde son

Y = -OH, -OR o

Y = H₅C₂-O-(C₂H₄O)_m-, H₇C₃-O-(C₃H₆O)_m- o



R = alquilo, particularmente metilo o etilo,

R₂ = alquilo,

R₃ = alquilo,

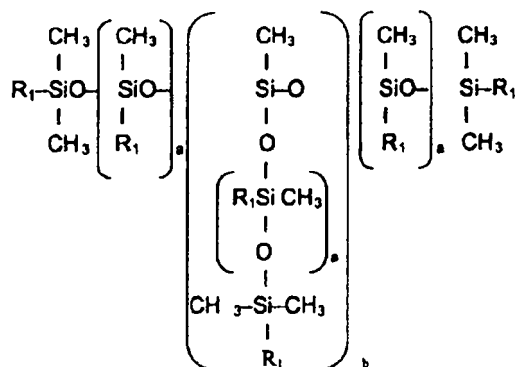
a = 0-100, b = 0-100, c = 0-100, d = 0-100,

m = 0-100 y k = 0-100

26. Proceso según una de las reivindicaciones 14 a 24,

caracterizado porque,

en cuanto al poliorganosiloxano se trata de un poliorganosiloxano con la estructura general siguiente:

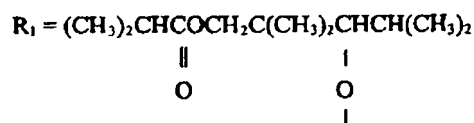


ES 2 290 625 T3

donde son

R_1 = un resto metilo o

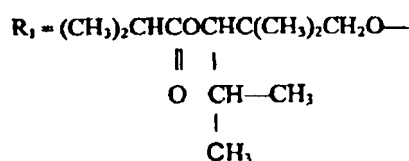
5



10

y/o

15



20

y la suma de las unidades a es = 0 a 100, la suma de las unidades b es = 0 a 15, donde en los restos R_1 la relación de metilo a restos alcoxi es menor que 50:1 y b es ≥ 1 , cuando a es = 0 y a es ≥ 5 , cuando b es = 0.

25

27. Proceso según una de las reivindicaciones 14 a 26,

caracterizado porque,

30

después del secado de la sílice modificada en la superficie se realiza en el paso f) una molienda.

28. Proceso según una de las reivindicaciones 14 a 26,

caracterizado porque,

35

después del secado de la sílice modificada en la superficie o después o durante la molienda en el paso f) se separan las partículas que tienen un diámetro superior a 50 μm .

29. Barniz que contiene una sílice de precipitación,

40

caracterizado porque,

la sílice de precipitación tiene las propiedades fisicoquímicas siguientes

45

d50:	1-50 μm
DBP:	100-600 g/100 g
contenido de C:	1-20%

50

y

porque su superficie se ha modificado por tratamiento con un poliorganosiloxano y/o o un poliorganosiloxano modificado y/o un polialcoxisiloxano en el sentido de que la sílice de precipitación modificada mejora la transmisión de un barniz claro, que tiene un índice de refracción $n_D^{20} = 1,4492$, que contiene 5% de esta sílice de precipitación modificada, en comparación con un barniz claro idéntico que contiene 5% en peso de una sílice de precipitación de referencia tratada con una cera de polietileno, al menos en un 20%.

55

30. Barniz según la reivindicación 29,

60

caracterizado porque,

tiene un índice de refracción comprendido en el intervalo de 1,4000 a 1,5000.

31. Barniz según una de las reivindicaciones 29 ó 30,

65

caracterizado porque,

se trata de un barniz claro.

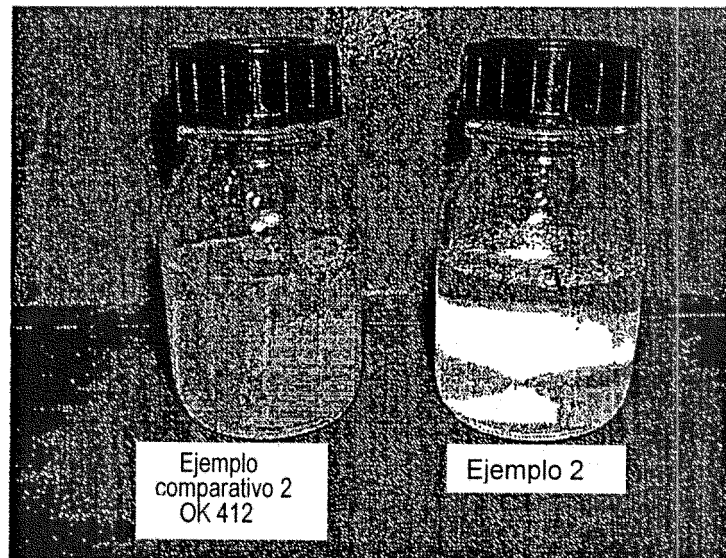


Imagen 1: Comparación de la turbidez de un barniz SH que contiene ACEMATT OK 412 con un barniz SH que contiene un agente de mateado según el Ejemplo 2

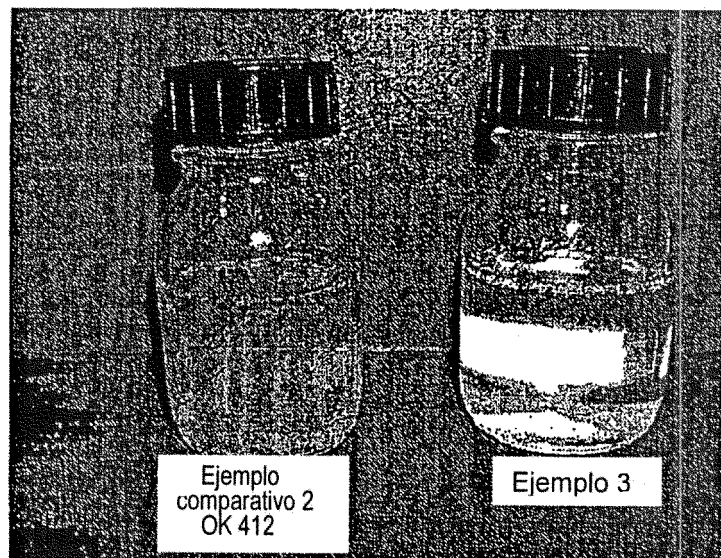


Imagen 2: Comparación de la turbidez de un barniz SH que contiene ACEMATT OK 412 con un barniz SH que contiene un agente de mateado según el Ejemplo 3