

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 460.113	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	27-6-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 28 975.8-41	28-6-76	Rep. Fed. Al.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACIDO SILICICO DE FIEB- CIPITACION"

71 SOLICITANTE (S)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER PAT/EL 6140 FH

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Peter Nauroth, Heinz Esch, Robert Kuhlmann, Rudolf Bode, Arthur Reisert, Harald Bühler y Dr. Günter Türk.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 65.838)

20 JUL. 1978

UNE A-4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta

UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

MCG.

1 La invención se refiere a un procedimiento para la -
preparación de un ácido silícico de precipitación.

5 Los materiales de carga son sustancias sólidas, en -
su mayor parte de procedencia inorgánica y de composición
diversa, cuyas partículas pueden ser de un tamaño de gra-
nos desde fino a grueso y de forma diversa, y los cuales
se añaden a un producto químico-técnico para mejorar de--
terminadas propiedades.

10 Un material de carga conocido es dióxido de silicio
preparado por vía pirógena, por ejemplo, Aerosil^(R). De-
bido al procedimiento de preparación costoso del óxido de
silicio obtenido por vía pirógena, es deseable emplear, -
en su lugar, un dióxido de silicio preparado por vía qui-
mica húmeda, en algún aspecto equivalente, es decir un --
15 ácido silícico llamado de precipitación.

Es objeto de la invención un procedimiento para la -
preparación de un ácido silícico de precipitación, con --
los siguientes datos físico-químicos característicos:

20	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m^2/g	150 ± 30
25	Tamaño medio de las partículas pri- marias a partir de fotografías de microscopio electrónico	nm	15 - 22
30	Pérdidas por secado según la norma DIN 55.921 al cabo de 2 horas a 105°C	%	2,5 - 3,5
	Pérdidas por calcinación (con rela- ción a la sustancia secada a 105°C		

1	al cabo de 2 horas) según la norma DIN 55.921	%	$3 \pm 0,5$
	Valor de pH (en dispersión acuosa al 5%) según la norma DIN 53.200		3,5 - 5,5
5	Conductividad (en dispersión acuosa al 4%)	μS	< 500
	Densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194	g/l	60 ± 20
	Contenido de SO_3 (con relación a la sustancia secada a $105^\circ C$ durante 2 horas)	%	< 0,3
15	Contenido de Na_2O (con relación a la sustancia secada a $105^\circ C$ durante 2 horas)	%	< 0,3
20	caracterizado porque en un recipiente de reacción se dis- pone previamente agua, se añade simultáneamente una solu- ción de vidrio soluble en una cantidad de 0,15 a 0,25 par- tes referidas a la cantidad de agua y ácido sulfúrico en una cantidad de 0,15 a 25 partes referida a la cantidad - de agua, de tal forma que durante la precipitación se man- tiene el valor de pH alcohólico, tras la precipitación se		
25	ajusta a un pH ácido, se separa el producto precipitado - mediante un filtro-prensa, se lava, se fluidifica hasta - el estado de una suspensión mediante agua acidificada, se seca por atomización esta suspensión y se muele el produc- to secado por atomización.		
30	En una forma de realización preferida del procedi---		

1 - miento, el ácido silícico de precipitación según la inven-
 ción puede presentar una conductividad de 50 - 300 μ S en
 dispersión acuosa al 4%. El contenido de SO_3 puede ascen-
 der, en una forma de realización preferida, a 0,03 - 0,2%.

5 Asimismo, el contenido de Na_2O , en una forma de realiza-
 ción preferida del ácido silícico de precipitación de - -
 acuerdo con la invención, puede ascender a 0,03 - 0,2% -
 El ácido silícico de precipitación obtenido mediante el -
 procedimiento según la invención puede ser transformado -
 10 en un ácido silícico de precipitación hidrófobo con los -
 siguientes datos físico-químicos característicos:

	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m^2/g	110 ± 30
15	Tamaño medio de las partículas pri- marias a partir de fotografías de - microscopio electrónico	nm	15 - 22
20	Pérdidas por secado según la norma DIN 55.921 al cabo de 2 horas a - 105°C	%	$< 2,5$
25	Pérdidas por calcinación (con rela- ción a la sustancia secada a 105°C durante 2 horas), según la norma - DIN 55.921	%	$5,5 \pm 1,5$
	Valor de pH (en dispersión acuoso- -metanólica al 5%, según la norma DIN 53.200)		7 ± 1
30	Conductividad (en dispersión acuo- so-metanólica al 4%)	μ S	< 600

02038

1	Densidad en estado apisonado del material sin desaircar, según la norma DIN 53.194	g/l	50 ± 20
	Humectabilidad por agua		$< 0,05$
5	Contenido de carbono	%	$2,5 \pm 0,6$
	Absorción de agua a 30°C y 30% de humedad relativa,	%	$1,2 \pm 0,4$
10	Absorción de agua a 30°C y 70% de humedad relativa	%	$1,5 \pm 0,5$
	Absorción de ftalato de dibutilo (DBP)	%	260 ± 30

15 En este ácido silícico de precipitación, hidrófobo, la pérdida por secado puede ascender a 2,5 hasta 0,0%. La conductividad del ácido silícico de precipitación, hidrófobo, puede ascender a 50-300 μ S. La humectabilidad por agua puede ascender a 0 - 0,05.

20 El procedimiento para la preparación del ácido silícico de precipitación, hidrófobo, a partir del ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención, arriba mencionado, se realiza de tal forma, que el ácido silícico de precipitación, de acuerdo con la invención se mezcla en un dispositivo mezclador, con un agente de hidrofobización en la proporción de 10:0,5 hasta 10:3 y, eventualmente después de terminada la adición del agente de hidrofobización, se continúa el proceso de mezclado y el producto obtenido se atempera durante 60 a 180 minutos, preferentemente durante 70 a 130 minutos, a una temperatura de --

30

02038

1 - 200 a 400°C.

5 Como dispositivo mezclador pueden emplearse todos los mezcladores conocidos, tal como se describen, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Volumen 1, páginas 713 y siguientes, 3ª edición, Editorial Urban & Schwarzenberg.

10 Como agentes de hidrofobización se pueden emplear -- compuestos de organosilicio, que se hacen reaccionar con el dióxido de silicio altamente dispersado sólido, de -- acuerdo con la invención, pudiéndose utilizar también en el marco de la invención los mismos compuestos, que se -- han utilizado hasta ahora para una reacción de este tipo. Se prefieren los de la fórmula general



20 en la que R significa radicales hidrocarbonados iguales o diferentes, monovalentes eventualmente sustituidos y/o polímeros, a significa 1 ó 2 y Z significa halógeno, hidrógeno o un radical de la fórmula -OH, -OR, -NRX, -ONR₂, -SR, -OOCR, -O-, -N(X)- ó -S-, en las que R tiene en todos los casos el significado indicado arriba para ella, y X es hidrógeno o tiene el mismo significado que R. Ejemplos de tales compuestos de organosilicio son hexametildisilazano, 25 trimetilsilano, trimetilclorosilano, trimetiletoxisilano, los triorganosililmercaptanos, tales como trimetilsililmercaptano, triorganosililacetatos, tales como vinildimetilacetoxisilano, triorganosililaminas, tales como trimetilsililpropilamina, trimetilsililetilamina, dimetilfenil 30 sililpropilamina y vinildimetilsililbutilamina, compuestos

02038

1 triorganosililaminoxílicos, tales como dietilaminoxitri-
tilsilano y dietilaminoxidimetilfenilsilano, y además he-
xametildisiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxano, 1,3-
5 -difeniltetrametildisiloxano y 1,3-difenilhexametildisila-
zano.

Otros ejemplos de compuestos de organosilicio, que -
pueden hacerse reaccionar con ácido silícico de precipita-
ción, altamente dispersado y sólido, son dimetildiclorosi-
lano, dimetildietoxisilano, dimetiletoxisilano, dimetildi-
10 metoxisilano, difenildietoxisilano, vinilmetildimetoxisi-
lano y octametilciclotetrasiloxano y/o dimetilpolisiloxa-
nos con 2 a 12 unidades de siloxano en cada molécula, que
contienen un grupo hidroxilo unido cada uno a un silicio
en las unidades terminales.

15 Otros ejemplos de compuestos de organosilicio, que -
pueden hacerse reaccionar con el ácido silícico de precipi-
tación de acuerdo con la invención, son aceites de silico-
na, los cuales consisten en organopolisiloxanos lineales.
Las valencias libres, no unidas a oxígeno, del silicio, -
20 pueden estar ocupadas por grupos orgánicos como CH_3 -, -
 C_6H_5 - o hidrógeno. Su viscosidad puede ser, a 20°C, entre
3 y 1.000 centipoises, entre 20 y 500 centipoises y, pre-
ferentemente, entre 20 y 100 centipoises.

25 Con el ácido silícico de precipitación de acuerdo ---
con la invención pueden hacerse reaccionar mezclas de di-
versos compuestos de organosilicio.

Los compuestos de organosilicio que se hacen reaccio-
nar con el ácido silícico de precipitación, finísimamente
dividido, de acuerdo con la invención, se emplean preferen-
30 temente en cantidades de 5 a 30% en peso, con relación, -

1 en cada una de ellas, al peso del ácido silícico de precipitación que se ha de hacer reaccionar con ellos.

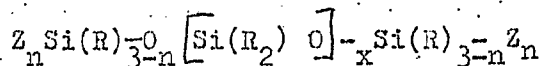
5 La expresión "sólido" en relación con el ácido silícico de precipitación empleado de acuerdo con la invención, debe expresar que el ácido silícico de precipitación no está en forma de soles silícicos, sino que prescindiendo del agua adsorbida, está presente en forma de polvo, sólido, secado al aire, antes de que se le ponga en contacto eventualmente con agua y antes de que se le haga reaccionar con los compuestos de organosilicio. Sin embargo, en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones no se emplea la expresión "seco" en lugar de la expresión "sólido".

15 Estos ácidos silícicos hidrófobos, pueden ser empleados como material de carga reforzador en masas endurecibles para dar elastómeros, a base de diorganopolisiloxanos.

20 De esta forma, el ácido silícico de precipitación, hidrófobo, puede emplearse en elastómeros de diorganopolisiloxano que vulcanizan en caliente. Igualmente, éste puede emplearse en elastómeros de polisiloxano endurecibles a la temperatura ambiente, tales como, preferentemente, por ejemplo en una masa de moldeo o estampación de silicona de dos componentes, o en una masa de estanqueidad para juntas, de un sólo componente.

25 Como diorganopolisiloxanos pueden emplearse todos los diorganopolisiloxanos que han sido utilizados hasta ahora, o se utilizan, como base para masas endurecibles o que se endurecen a la temperatura ambiente (RTV), a una temperatura sólo un poco elevada (LTV) o a temperatura al

1 ta (HTV) para formar elastómeros de organopolisiloxano. -
 Pueden representarse, por ejemplo, por la fórmula general



5

en la que R significa radicales hidrocarbonados iguales o
 diferentes, monovalentes, eventualmente sustituidos y/o -
 polímeros, Z significa un grupo hidroxilo, un grupo hidro-
 lizable y/o un átomo hidrolizable o, en el caso de la pre-
 10 sencia de masas endurecibles a una temperatura sólo un po-
 co elevada, significa grupos alquénilo, n es 1, 2 ó 3, y
 X es un número entero con un valor de 1 por lo menos.

Dentro, o a lo largo, de la cadena de siloxano de la
 fórmula arriba indicada, pueden también estar presentes,
 15 lo cual usualmente no se representa en tales fórmulas, otras
 unidades de siloxano que en su mayor parte sólo están pre-
 sentes como impurezas como unidades de diorganosiloxano.
 por ejemplo las de las fórmulas $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ y - -
 $\text{SiO}_{4/2}$, en las que R tiene en cada caso el significado --
 20 arriba indicado. La cantidad de estas otras unidades de
 siloxano no deberá exceder de 10% en moles.

Ejemplos del radical hidrocarbonado R son radicales
 alcohilo, tales como los radicales metilo, etilo, propilo,
 butilo, hexilo y octilo; radicales alquénilo, tales como
 25 los radicales vinilo, alilo, etilalilo y butadienilo; y -
 radicales arilo, tales como los radicales fenilo y toliilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados sustituidos R
 son especialmente radicales hidrocarbonados halogenados,
 tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, el radical
 30 clorofenilo y el radical bromotolilo; y radicales cianoal-

1 -cohilo, como el radical beta-cianoetilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados polímeros (designables también como "modificadores") sustituidos y no sustituidos R, son radicales poliestirilo, poli (acetato de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilonitrilo unidos a silicio a través de carbono.

Por lo menos la parte predominante de los radicales R consiste, sobre todo debido a la más fácil accesibilidad, preferentemente en grupos metilo. Los restantes radicales R, eventualmente presentes, son especialmente grupos vinilo y/o fenilo.

Especialmente en el caso de la presencia de masas almacenables con exclusión del agua y endurecibles para dar elastómeros al penetrar agua a la temperatura ambiente, se trata en el caso de Z, la mayor parte de las veces, de grupos hidrolizables. Ejemplos de tales grupos son los grupos amino, amido, aminoxi, oxima, alcoxi, alcoxi-alcoxi- (por ejemplo, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), alqueniloxi- (por ejemplo $\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{CO}-$), aciloxi y fosfato. Se prefieren para Z, sobre todo debido a la más fácil accesibilidad, grupos aciloxi, especialmente grupos acetoxi. No obstante también se consiguen resultados excelentes, por ejemplo, con grupos oxima, tales como los de la fórmula $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, como Z.

Ejemplos de átomos Z hidrolizables son átomos de halógeno y de hidrógeno.

Ejemplos de grupos alquenilo para Z son especialmente grupos vinilo.

A un átomo de Si pueden estar unidos Z iguales o diferentes.

1 Es ventajoso cuando están presentes, entre otras, co
mo masas endurecibles para dar elastómeros, las que pue--
den ser transformadas, sin la cooperación de disolventes,
por colada o por aplicación con brocha. La viscosidad -
5 de los diorganopolisiloxanos RTV utilizados, no debería -
sobrepasar, por ello, de 500.000 centipoises a 25°C, pre-
ferentemente de 150.000 centipoises a 25°C. Correspondien-
temente, el valor de x no debería sobrepasar la cifra de
40.000.

10 Se pueden emplear mezclas de diversos diorganopolisi-
loxanos.

 Como materiales de carga, que se pueden obtener por
reacción de los compuestos de organosilicio con el dióxido
de silicio de acuerdo con la invención, se preparan ma-
15 sas endurecibles para dar elastómeros, mediante mezclado
con diorganopolisiloxanos y eventualmente otros materia--
les a la temperatura ambiente o a temperatura sólo algo -
elevada, eventualmente después de añadir agentes de reti-
culación especialmente masas almacenables con exclusión -
20 del agua y endurecibles para dar elastómeros al penetrar
agua a la temperatura ambiente. Este mezclado puede te--
ner lugar de cualquier manera conocida, por ejemplo, en -
aparatos mezcladores mecánicos. Se completa con mucha ra-
pidez y fácilmente, independientemente del orden de suce-
25 sión en que se realice la adición de los componentes de -
la mezcla.

 Preferentemente, los materiales de carga utilizados
de acuerdo con la invención, se emplean en cantidades de
5 a 50% en peso, preferentemente de 5 a 40% en peso, refe-
30 rido al peso total de las masas endurecibles para dar - -

1 - elastómeros. En el caso de elastómeros de organopolisilo-
xanos HTV, puede emplearse hasta 50% en peso.

5 Si en los diorganopolisiloxanos que contienen unida-
des terminales reactivas, están presentes como únicas uni-
dades terminales reactivas, las que tienen grupos hidroxi-
lo unidos a Si, estos diorganopolisiloxanos deben hacerse
reaccionar, para que se endurezcan de una manera en sí co-
nocida o para que se transformen en compuestos que reendu-
recen para dar elastómeros mediante el agua contenida en
10 el aire, eventualmente con adición de más agua, con un ---
agente de reticulación, eventualmente en presencia de un
catalizador de condensación, de una manera conocida. En
el caso de elastómeros de diorganopolisiloxanos HTV, se -
pueden emplear a temperaturas correspondientemente venta-
15 josas, peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peró-
xido de bis-2,4-diclorobenzofilo, peróxido de benzofilo, ---
perbenzoato de butilo terciario o peracetato de butilo ---
terciario.

20 Como organosiloxanos que vulcanizan en caliente, pue-
den utilizarse los que constan de sustituyentes orgánicos
a base de radicales metilo, etilo, fenilo, trifluorometil-
fenilo $[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4-]$ o trimetilsilmetileno $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2-]$,
por ejemplo, dimetil-, dietil-, fenilmetil-, feniletil-,
25 etilmetil-, trimetilsilmetilmetil-, trimetilsilmetilene-
til-, trifluorometilfenilmetil- o trifluorometilfeniletil-
siloxanos o copolímeros de tales compuestos. Además, los
polímeros pueden contener cantidades limitadas de unidades
difenilsiloxano, bis-trimetilsilmetilensiloxano, bis-tri-
30 fluorometilfenilsiloxano, así como también siloxanos, con
unidades de la fórmula $\text{RSiO}_{1,5}$ y $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$, en las que R -

1 -representa uno de los radicales anteriores.

Son ejemplos de agentes de reticulación, especialmente, silanos de la fórmula general



10 en la que R tiene el significado indicado para ella anteriormente, Z es un grupo hidrolizable y/o un átomo hidrolizable, y t es 3 ó 4. Los ejemplos anteriormente indicados de grupos Z hidrolizables y átomos Z hidrolizables, -
sirven en plena extensión también para los grupos Z' hidrolizables y para los átomos Z' hidrolizables.

15 Ejemplos de silanos de la fórmula anteriormente indicada son metiltriacetoxisilano, isopropiltriacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, metiltrisdietilaminooxisilano, metiltris(-ciclohexilamino)-silano, metiltris(dietilfosfato)-silano y metiltris(-metilacetoximino)silano.

20 En lugar de los silanos de la fórmula anteriormente indicada, o en mezcla con ellos, se pueden utilizar además, por ejemplo, también polisiloxanos, que por cada molécula contienen por los menos 3 grupos Z o átomos Z, en las que las valencias de silicio no satisfechas por grupos o átomos Z' están satisfechas por átomos de oxígeno -
25 siloxánico y, eventualmente, por grupos R. Los ejemplos más conocidos de agentes de reticulación de este último tipo son el polietilsilicato con un contenido de SiO₂ de aproximadamente 40% en peso, hexaetoxidisiloxano y el metilhidrógenopolisiloxanos.

30 Los ejemplos más conocidos de catalizadores de con-

1 -densación son las sales de estaño de ácidos grasos, tales
como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilesta-
ño y octoato de estaño divalente.

5 Si en los diorganopolisiloxanos que contienen unida-
des terminales reactivas como únicas unidades terminales
reactivas, están presentes las que tienen grupos alqueni-
lo, el endurecimiento para dar elastómeros puede tener lu-
gar de una manera conocida con organopolisiloxanos, que -
contienen en promedio por lo menos 3 átomos de hidrógeno
10 unidos a Si por cada molécula, tales como metilhidrogeno-
polisiloxano, en presencia de catalizadores que fomentan
la reacción por adición de grupos alqueniilo a hidrógeno -
unido con Si, tales como el ácido cloroplatínico (tetra-
valente). Entonces, se presentan masas endurecibles a la -
15 temperatura ambiente o a una temperatura sólo un poco ele-
vada (la mayor parte de las veces de 50 a 80°C) (LTV).

Finalmente, como otro ejemplo del endurecimiento pa-
ra dar elastómeros, se menciona el endurecimiento por me-
dio de organopolisiloxanos policíclicos en presencia de -
20 catalizadores de equilibrador, tales como cloruros de fós-
foronitrilo.

Evidentemente, las masas endurecibles para dar elas-
tómeros, pueden contener, además de diorganopolisiloxanos,
ácido silícico de precipitación de acuerdo con la inven-
25 ción, agentes de reticulación y catalizadores de reticula-
ción, y eventualmente, materiales de carga utilizados ha-
bitualmente la mayor parte de las veces o con frecuencia,
en masas endurecibles para dar elastómeros. Ejemplos de
tales materiales son materiales de carga con una superfi-
30 cie inferior a 50 m²/g, tales como harina de cuarzo, tierra

1 de diatomeas, además silicato de zirconio y carbonato cálcico, además dióxido de silicio producido por vía pirógena y sin tratar, resinas orgánicas, tales como polvo de poli(cloruro de vinilo), resinas de organopolisiloxanos, 5 materiales de carga fibrosos, tales como amianto, fibras de vidrio y fibras orgánicas, pigmentos, colorantes solubles, sustancias odoríferas, inhibidores de la corrosión, agentes estabilizantes, de las masas contra la influencia de agua, tales como anhídrido de ácido acético, agentes 10 retardadores del endurecimiento, tales como benzotriazol, y plastificantes, tales como dimetilpolisiloxanos bloqueados terminalmente por grupos trimetilsiloxi.

15 La combinación indicada de datos físico-químicos del ácido silícico de precipitación, hidrófobo, conduce a un material de carga reforzador de alta actividad, debido a su excelente dispersabilidad. El contenido de humedad de equilibrio claramente disminuido en comparación con los 20 ácidos silícicos de precipitación conocidos, ofrece ventajas en la transformación, por ejemplo, en la vulcanización sin presión, en la cual resultan productos vulcanizados exentos de poros, en comparación con el empleo de los ácidos silícicos de precipitación hidratados, conocidos. El 25 valor de pH ajustado de modo óptimo conduce a tiempos de amasado con plastificación apreciablemente más cortos. El bajo contenido de electrolitos, en combinación con el bajo contenido de humedad, conduce, finalmente, a buenas propiedades eléctricas de los productos vulcanizados. En 30 masas de hermetización de caucho de silicona, que se endurecen en frío, el ácido silícico de precipitación hidrófobo, presenta ventajas para la aptitud para el almacenamien

1 to de las masas no endurecidas, a consecuencia de su esca
so contenido de agua.

Los ácidos silícicos de acuerdo con la invención, --
así como el procedimiento para su preparación, se ilustran
5 y describen con ayuda de los siguientes ejemplos, con más
detalle:

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción se disponen previamente
50,0 m³ de agua. Lentamente se añaden a la carga previa,
10 con agitación, 9,2 m³ de solución de vidrio soluble y --
0,9 m³ de H₂SO₄, manteniéndose en la mezcla un valor de --
pH alcalino, durante la adición. Después de terminada la
adición de vidrio soluble y de H₂SO₄, el valor de pH de --
la suspensión obtenida se encuentra en el margen ácido. --
15 El producto precipitado se separa de las aguas madres me-
diante un filtro-prensa, se lava, se fluidifica hasta el
estado de una suspensión mediante agua acidificada, y se
seca por atomización. El producto secado por atomización
se muele seguidamente, mediante un molino de circulación
20 transversal del tipo "Alpine UP 630".

El ácido silícico de precipitación obtenido tiene --
los siguientes datos físico-químicos característicos:

25	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m ² /g	155
	Tamaño medio de las partículas primarias a partir de fotogra-- fías en microscopio electrónico	nm	18 - 20
30	Pérdida por secado según la nor		

02038

1	ma DIN 55.921 al cabo de 2 horas a 105°C	%	3,0
5	Pérdida por calcinación (con relación a la sustancia secada al cabo de 2 horas a 105°C) según la norma DIN 55.921	%	3,3
10	Valor de pH (en dispersión acuosa al 5%) según la norma DIN 53.200		4,4
	Conductividad (en dispersión acuosa al 4%)	µS	240
15	Densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194	g/l	57
	Contenido de SO ₃ (con relación a la sustancia seca al cabo de 2 horas a 105°C)	%	0,22
20	Contendio de Na ₂ O (con relación a la sustancia seca al cabo de 2 horas a 105°C)	%	0,18

Realización de la determinación de la conductividad eléctrica

25

Una muestra de 4,0 g de ácido silícico se calienta en un vaso de precipitados de 150 ml, con 50 ml de agua totalmente desalinizada y se hierve durante un minuto con agitación. Seguidamente, la suspensión se translada a un matraz aforado de 100 ml, se enfría y se llena hasta la -

30

1 señal con agua completamente desalinizada. Después de --
 5 agitar se lava previamente la cubeta de medición del apa-
 rato medidor de la conductividad, primeramente con la sus-
 pensión a ensayar y después se llena, o se sumerge la cu-
 beta de medición en la suspensión. La conductividad eléc-
 trica se lee en el aparato de medición y se determina la
 temperatura de la suspensión en el momento de la medición.

Cálculo: La conductividad eléctrica se indica en --
 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, referido a 20°C.

10 Ejemplo 2:

Preparación del ácido silícico de precipitación, hi-
 dróforo:

15 En un mezclador de paletas se mezclan 400 g del áci-
 do silícico de precipitación de acuerdo con la invención,
 según el ejemplo 1 - molido en un molino de circulación -
 transversal - con mezclado enérgico, en el espacio de 40
 minutos gota a gota, con 44,5 g de Tegiloxan 50^(R). El --
 mezclado se continúa durante otros 80 minutos más. El ---
 polvo totalmente exento de terrones se carga seguidamente
 20 en cubetas de aluminio - espesor de capa aproximadamente
 5 cm y se atempera en horno de mufla, durante 90 minutos,
 a 350°C. El producto obtenido se muele en un molino de -
 espigas o barras.

25 Los datos físico-químicos del producto obtenido son:
 Pérdida por calcinación a 1.000°C,

según la norma DIN 55.921	%	6,6
---------------------------	---	-----

De ésta humedad a 105°C, según la norma DIN 55.921	%	1,3
---	---	-----

30 Valor de pH según la norma DIN 53.200		7,1
--	--	-----

1	Conductividad	μS	120
	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m^2/g	106
5	Peso en estado apisonado según la norma DIN 53.194	g/l	54
	Humectabilidad por agua		< 0,05
	Contenido de C	%	2,55
10	Absorción de agua a 30°C y 30% de humedad relativa	%	1,2
	Absorción de agua a 30°C y 70% de humedad relativa	%	1,5
15	Adsorción de ftalato de dibutilo	%	261

El Tegiloxan^(R) 50 es un producto de la firma M. Goldschmidt AG 43 Essen. Es un aceite de silicona consistente en dimetilpolisiloxanos lineales, con una viscosidad de 50 centipoises. La conductividad se determina como se describe en el ejemplo 1.

Determinación de la humectabilidad por agua de ácidos silícicos hidrófobos

En el siguiente método de análisis se describe la determinación de las porciones humectables por agua de ácidos silícicos hidrófobos.

Realización de la determinación:

30 0,200 g de ácido silícico hidrófobo con 50 ml de agua

1 -destilada, se añaden a un embudo con agitación de 250 ml y se agita, durante 1 minuto, con ayuda de un mezclador -- Turbula con el máximo número de revoluciones.

5 Después de dejar sedimentar brevemente las porciones humectadas, se vierten 45 ml en una cubeta de evaporación, se concentra por evaporación sobre un baño María y, después, se seca a 105°C.

10 Después de dejar sedimentar brevemente las porciones humectadas, se vierten 45 ml en una cubeta de evaporación, después de un balanceo cuidadoso (sin agitación), se concentra por evaporación sobre un baño María y, después, se seca a 105°C.

15 Cálculo: $\frac{\text{Residuo seco} \cdot 100}{\text{Peso}} = \%$ de porciones humectables por agua

Determinación de la absorción de humedad

20 En la determinación de la absorción de humedad se determina la absorción de humedad máxima o dependiente del tiempo, de ácidos silícicos, en función de la temperatura y de la humedad relativa del aire.

Realización de la determinación:

25 Una muestra de ácido silícico de 2,5 g aproximadamente, se pesa con precisión de 0,1 mg, en un pesafiltros tarado y seco, y se somete a secado a 105°C durante 2 horas. Después del enfriamiento, se determina el peso en una balanza para análisis. Seguidamente, el pesafiltros abierto
30 se guarda con la muestra en una cámara climatizada, a una

1 temperatura y humedad relativa previamente establecidas.
Entonces, se puede determinar bien sea un diagrama de tiempos de absorción de humedad o la máxima absorción de humedad.

5 Usualmente, la determinación tiene lugar a 30°C y 30% de humedad relativa y a 30°C y 70% de humedad relativa.

Cálculo:
$$\frac{\text{g de peso} \cdot 100}{\text{g de peso de -- muestra seca}} = \% \text{ de absorción de humedad}$$

10

Determinación de la adsorción de ftalato de dibutilo con el plastógrafo de Brabender

15

La determinación de la adsorción de ftalato de dibutilo (DBP) tiene lugar con el plastógrafo de Brabender y muestra el poder de succión o absorción. El poder de absorción depende en tal caso del contenido de humedad, de la granulometría y del peso del material empleado. La adsorción de ftalato de dibutilo se indica con referencia a material anhidro.

20

Para la realización de la determinación se remite a la DT-PS 17 67 332, columna 2, líneas 30 a 64.

Ejemplo 3.

25

En este ejemplo, un ácido silícico de precipitación hidrófobo, obtenido según el procedimiento del ejemplo 2, se incorpora en diversas clases de cauchos de silicona y se ensaya en cuanto a su actividad como material de carga reforzador o como agente tixotrópizante en una masa de -- moldeo por colada de silicona de dos componentes, y en una

30

1 masa de hermeticidad para juntas de silicona, de un compo-
nente (sistema acetato).

5 Ensayos en una masa para moldeo por colada de silicona,
de dos componentes (vulcanizable en frío)

En las siguientes recetas se mezclaron los ácidos -
silícicos mediante disolventes:

45 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales hi-
droxílicos, viscosidad 1000 centistokes.

10 45 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales hi-
droxílicos, viscosidad 18.000 centistokes.

10 partes de ácido silícico (al 10%)

15 2 partes de éster de ácido ortosilícico reticulado
42,5 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales
hidroxílicos, viscosidad 1000 centistokes.

42,5 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales
hidroxílicos, viscosidad 18.000 centistokes.

20 15,0 partes de ácido silícico (15%)

2 partes de éster de ácido ortosilícico reticulado

Después de añadir agente endurecedor, se observaron
los comportamientos de fluidez y de endurecimiento.

25 En probetas reticuladas y almacenadas durante 3 días,
se determinaron la resistencia a la tracción según la --
norma DIN 53.504, el alargamiento a la rotura según la --
norma DIN 53.504, la resistencia a la propagación de rotu-
ra según la norma DIN 53.515, y la dureza Shore-A según
la norma DIN 53.505.

30

02038

1 Ensayos en una masa de hermeticidad para juntas, de
silicona, de un componente (vulcanizable en frío)

5 Estos ensayos se basaron en la siguiente receta con
agente endurecedor de acetato.

67,8 partes en peso de dimetilpolisiloxano con gru--
pos hidroxílicos, viscosidad 50.000 centistokes.

10 27,8 partes en peso de dimetilpolisiloxano con gru--
pos terminales trimetilsiloxi, viscosidad 1.000 centisto-
ques.

4,4 partes en peso de metiltriacetoxisilano.
17,6 ó 24,9 partes en peso de ácido silícico de precipita-
ción.

15 0,005 partes en peso de diacetato de dibutilestaño.
La incorporación del ácido silícico tuvo lugar des--
pués de la adición del agente reticulador, en un mezclad-
or planetario susceptible de ser puesto en vacío.

20 La masa de hermeticidad para juntas todavía pastosa
o su producto vulcanizado endurecido al aire durante 7 --
días, se sometió seguidamente a los siguientes ensayos:

- 25 a) Aptitud para la extrusión según la norma ASTM 2451 -
67 T
b) Capacidad de estabilidad según el método de Hütchen
c) Módulo para un alargamiento de 100%, según la norma --
DIN 53.504
d) Resistencia a la tracción según la norma DIN 53.504
e) Alargamiento a la rotura según la norma DIN 53.504
f) Resistencia a la propagación de rotura según la norma
DIN 53.515

30

02038

1 -g) Dureza Shore-A según la norma DIN 53.505

5

10

15

20

25

30

02038

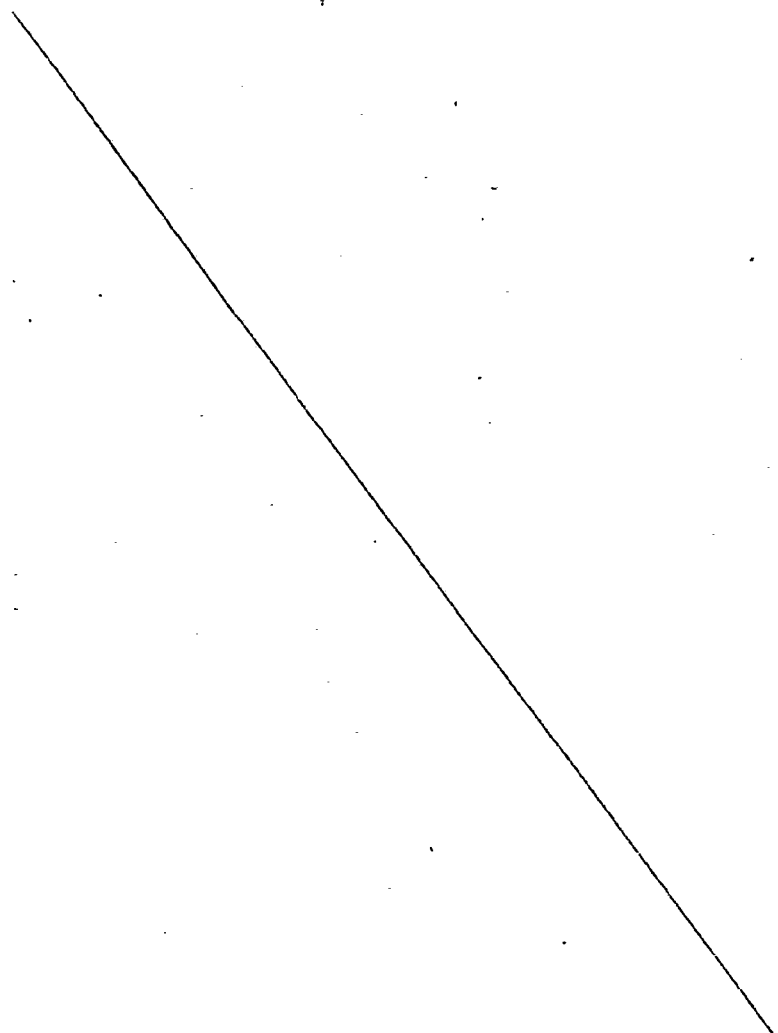


TABLA I
Ensayo de un ácido silícico de precipitación, hidrófobo, precipitado, en un caucho de silicona, de dos componentes.

Acido silícico de precipitación	%	Comportamiento en el endurecimiento	Comportamiento de fluidez (con endurecedor)	Resistencia a la tracción kp/cm ²	Alargamiento a la rotura, %	Resistencia a la propagación de grietas kp/cm	Dureza Shore-A
Sin		Reticulación al cabo de 1/2 hora	Fluye por sí mismo	2,5	75	0,6	18
Acido silícico de precipitación según el ejemplo 2	10	Reticulado al cabo de 1/2 hora	Fluye por sí mismo	7,2	125	1,2	31
	15	Reticulado al cabo de 1/2 hora	Todavía justamente fluye por sí mismo	11,3	145	1,5	39

TABLA II

Ensayo de ácido silícico de precipitación, hidrófobo, precipitado, en una masa de hermeticidad de silicona, de un componente (sistema de acetato)

Ácido silícico de precipitación según el ejemplo 2	Capa aplicada con brocha	Comportamiento en el endurecimiento	Capacidad de estabilidad (Hütchen)	Aptitud para la extrusión g/minuto	Modulo 100 ² kp/cm ²	Resistencia a la tracción kp/cm ²	Alargamiento a la rotura %	Propagación de rotura kp/cm	Dureza Shore-A
15		no endurece	muy moderado	od: 8,9 1 d: 8,4 3 d: 7,7 7 d: 7,1	2,5	28	850	4,4	14
20		no endurece	bueno	1,5	4,3	45	1100	20,0	21

1 La determinación de la estabilidad según el método -
de "Hütchen" no está normalizada por cierto, pero en la -
práctica es usual como método rápido. Para su realización
5 se extrae una pequeña cantidad de un cartucho o de un tu-
bo y se aplica sobre un substrato sólido y se estira a la
forma de una punta. De la forma de la punta y de su capa-
cidad de verticalidad se pueden hacer predicciones sobre
la estabilidad del sistema de un componente.

10 Resultados de los ensayos.

Ensayo de una masa para moldeo por colada, de silicona, -
de dos componentes (Tabla I)

15 Para una adición de 15% de ácido silícico, las mez-
clas fluyen por sí mismas sin agente de reticulación. -
Asimismo, después de la adición del agente de reticulación
la muestra no se comporta tixotrópicamente y muestra una
fluidez espontánea satisfactoria de la masa para moldeo
20 por colada.

El ácido silícico de precipitación, hidrófobo, se -
comporta ventajosamente en este caso. Produce en el sis-
tema una clara mejora de la resistencia mecánica.

25 Sin materiales de carga se obtiene un producto que -
puede desmenuzarse fácilmente y que apenas posee propie-
dades similares al caucho.

1 Ensayo de una masa de hermeticidad para juntas, de silico-
na, de un componente (Tabla II)

5 En el estado actual de la técnica, el empleo de áci-
dos silícicos de precipitación hidrófobos para el refuer-
zo mecánico, no es posible debido a su elevado contenido
de humedad (a 30°C y 70% de humedad relativa del aire és-
te asciende a aproximadamente 4%), porque para grados de
10 carga de por lo menos 20 partes, el contenido de agua in-
troducido en la mezcla es tan elevado que la mezcla se en-
durece en el tubo ya al cabo de un corto tiempo. Sólo el
ácido silícico 4 de acuerdo con la invención, ofrece la -
estabilidad de almacenamiento necesaria, debido a su esca-
so contenido de humedad (a 30°C y 70% de humedad relativa
del aire éste asciende a aproximadamente 1,5%), y con - -
15 ello la condición previa para su utilización conforme con
la práctica.

Las muestras de ácidos silícicos de precipitación hi-
drófobos conocidos, pueden ser incorporadas, por cierto,
en concentraciones de 15% en el material, pero conducen -
20 como muy tarde al cabo de 1 día de almacenamiento, a un -
endurecimiento indeseable en el tubo cerrado, debido a su
elevado contenido de humedad.

Una mezcla preparada con 15% de ácido silícico de pre-
cipitación, hidrófobo, no se reticula en el tubo, y propor-
25 ciona, después de endurecimiento al aire, valores mecáni-
cos apreciables.

Una carga reticulada con 20% de ácido silícico de --
precipitación, hidrófobo, muestra una buena capacidad de
estabilidad, no muestra ningún endurecimiento en el tubo,
30 y muestra propiedades técnicas de caucho sobresalientes.

1 Ensayo de los ácidos silíceos de precipitación hidrófobos
1 a 4, en caucho de silicona vulcanizable en caliente.

5 Según la siguiente receta se preparan y ensayan pro--
 ductos vulcanizados. La confrontación de los resultados
 puede ser deducida de la tabla III.

10 100 partes en peso de dimetilpolisiloxano con grupos ter--
 minales trimetilsiloxi, así como con un conte--
 nido de grupos vinilo.

50 partes en peso de ácido silíceo.

1,5 partes en peso de peróxido de bis-2,4-diclorobenzcilo
 (al 50% en forma de pasta en aceite de silico--
 na).

15 Vulcanización: 7 minutos a 130°C .

Vulcanización posterior 6 horas a 200°C.

TABLA III

20 Ensayo del ácido silíceo de precipitación, hidrófobo, en
caucho de silicona vulcanizable en caliente.

Grado de carga del ácido silíceo de precipitación: 50 par--
 tes.

25	Dureza Shore A	1)	52
	Resistencia a la tracción	2) kp/cm ²	85
	Alargamiento a la rotura	3) %	410
	Eficacia	kp/cm ²	35
30	Resistencia a la propaga-- ción de rotura	4) kp/cm	12

1

TABLA III (Continuación)

5

- 1) según la norma DIN 53.505
- 2) según la norma DIN 53.504
- 3) según la norma DIN 53.504
- 4) según la norma DIN 53.515

10

Para el caucho de silicona endurecible en caliente, es deseable un alto nivel de valores para los datos mecánicos tales como la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y la resistencia a la propagación de rotura, para un valor lo más bajo posible de la dureza Shore-A. De los datos de la Tabla III se deduce que se ha cumplido de la mejor manera posible esta combinación de propiedades para el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención.

15

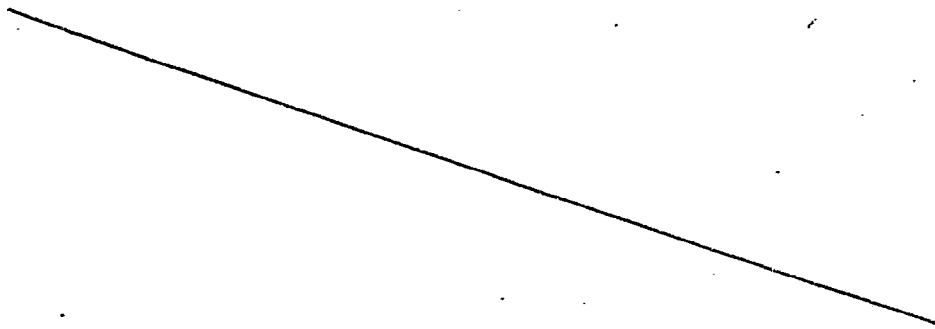
20

La dureza Shore A relativamente baja, del producto vulcanizado cargado con el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención, permite un aumento adicional de la proporción de material de carga (hasta valores de dureza Shore A de 60), lo cual tiene como consecuencia nuevamente una influencia positiva sobre los datos mecánicos.

25

30

02038



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación con los siguientes datos físico-químicos característicos: superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131, m^2/g , 150 ± 30 , tamaño medio de las partículas primarias a partir de fotografías de microscopio electrónico, nm, 15 - 22, pérdidas por secado según la norma DIN 55.921 al cabo de dos horas a $105^\circ C$, %, 2,5 - 3,5, pérdidas por calcinación (con relación a la sustancia secada a $105^\circ C$ al cabo de dos horas) según la norma DIN 55.921, %, $3 \pm 0,5$, valor de pH (en dispersión acuosa al 5%) según la norma DIN 53.200, 3,5 - 5,5, conductividad (en dispersión acuosa al 4%), μS , < 500 , densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194, g/l, 60 ± 20 , contenido de SO_3 (con relación a la sustancia secada a $105^\circ C$ durante 2 horas), %, $< 0,3$, contenido de Na_2O (con relación a la sustancia secada a $105^\circ C$ durante dos horas), %, $< 0,3$, caracterizado porque en un recipiente de reacción se dispone previamente agua, se añade simultáneamente una solución de vidrio soluble en una cantidad de 0,15 a 0,25 partes referidas a la cantidad de agua y ácido sulfúrico en una cantidad de 0,15 a 25 partes referida a la cantidad de agua, -

1 de tal forma que durante la precipitación se mantiene el
valor de pH alcohólico, tras la precipitación se ajusta a
un pH ácido, se separa el producto precipitado mediante un
5 filtro-prensa, se lava, se fluidifica hasta el estado de
una suspensión mediante agua acidificada, se seca por ato
mización esta suspensión y se muele el producto secado --
por atomización.

2ª.- Procedimiento para la preparación de un ácido -
silícico de precipitación.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas
a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 14. MAR 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30

02038

