

20 SET. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 467824	
(22) FECHA DE PRESENTACION	
14-3-78	

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 // C08G	Nº 460.113

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACIDO SILICICO HIDROFOBO"

(71) SOLICITANTE (S)

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER
PAT/EL 6140 FH
Div.

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. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.275)

1 La invención se refiere a un ácido silícico de precipitación, hidrófobo.

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 granos desde fino a grueso y de forma diversa, y los cuales se añaden a un producto químico-técnico para mejorar determinadas propiedades.

10 Un material de carga conocido es dióxido de silicio preparado por vía pirógena, por ejemplo, Aerosil^(R). Debido 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 química húmeda, en algún aspecto equivalente, es decir un ácido silícico llamado de precipitación.

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

20

Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131

m^2/g 100 ± 30

25

Tamaño medio de las partículas primarias 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

03038

1	Pérdidas por calcinación (con relación a la sustancia secada a 105°C al cabo de 2 horas) según la norma DIN 55.921	%	5,5 ± 1,5
5	Valor de pH (en dispersión acuosa al 5% según la norma DIN 53.200)		7 ± 1
	Conductividad (en dispersión acuosa al 4%)	µS	< 600
10	Densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194	g/l	50 ± 20
	Humectabilidad por agua		< 0,05
	Contenido de carbono	%	2,5 ± 0,6
15	Absorción de agua a 30°C y 30% de humedad relativa	%	1,2 ± 0,4
	Absorción de agua a 30°C y 70% de humedad relativa	%	1,5 ± 0,5
20	Absorción de ftalato de dibutilo (DBP)	%	260 ± 30
	el cual está caracterizado porque se mezcla un ácido silícico de precipitación con los siguientes datos físico-químicos característicos:		
25	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m ² /g	150 ± 30
30	Tamaño medio de las partículas primarias a partir de fotografías de microscopio electrónico	nm	15 - 22

1	Pérdidas por secado según la norma DIN 55.921 al cabo de 2 horas a -- 105°C	%	2,5 - 3,5
5	Pérdidas por calcinación (con relación a la sustancia secada a 105°C durante 2 horas), según la norma - DIN 55.921	%	3 ± 0,5
10	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
15	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°C durante 2 horas)	%	< 0,3
20	Contenido de Na ₂ O (con relación a la sustancia secada a 105°C durante 2 horas)	%	< 0,3
25	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 200 a 400°C.		
30	En una realización preferida del procedimiento según		

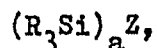
03038

1 la invención, el ácido silícico de precipitación, el cual
se emplea como material de partida, puede tener una con-
ductividad de 50 - 300 μ S en dispersión acuosa al 4%. El
5 contenido de SO_3 puede ascender, en una forma de realiza-
ción preferida, al 0,03 - 0,2%. Asimismo, el contenido -
de Na_2O , en una forma de realización preferida del ácido
silícico de precipitación puede ascender a 0,03 - 0,2%.

10 En una forma de realización preferida del ácido silí-
cico de precipitación, hidrófobo, de acuerdo con la inven-
ción, la pérdida por secado puede ascender a 2,5 hasta -
0,0 %. La conductividad del ácido silícico de precipita-
ción hidrófobo, de acuerdo con la invención, puede ascen-
der a 50-300 μ S. La humectabilidad por agua puede ascen-
der a 0-0,05.

15 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.

20 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 --
25 han utilizado hasta ahora para una reacción de este tipo.
Se prefieren los de la fórmula general



30

03038

1 en la que R significa radicales hidrocarbonados iguales o
diferentes, monovalentes eventualmente sustituidos y/o po
límeros, a significa 1 ó 2 y Z significa halógeno, hidró-
geno o un radical de la fórmula -OH, -OR, -NRX, -ONR₂ -SR,
5 -OOCR, -O-, -N(X)- ó -S-, en las que R tiene en todos los
casos el significado indicado arriba para ella, y X es hi
drógeno o tiene el mismo significado que R. Ejemplos de
tales compuestos de organosilicio son hexametildisilazano,
trimetilsilano, trimetilclorosilano, trimetiletoxisilano,
10 los triorganosililmercaptanos, tales como trimetilsilil--
mercaptano, triorganosililacilatos, tales como vinildime-
tilacetoxisilano, triorganosililaminas, tales como trime-
tilsililisopropilamina, trimetilsililetilamina, dimetilfe
nilsililpropilamina y vinildimetilsililbutilamina, compues
15 tos triorganosililaminoxílicos, tales como dietilaminoxi-
trimetilsilano y dietilaminoxidimetilfenilsilano, y ade--
más hexametil disiloxano, 1,3-diviniltetrametildisiloxa--
no, 1,3-difeniltetrametildisiloxano y 1,3-difenilhexame--
tildisilazano.

20 Otros ejemplos de compuestos de organosilicio, que -
pueden hacerse reaccionar, en el marco de la invención,--
con ácido silícico de precipitación, altamente dispersado
y sólido, son dimetildiclorosilano, dimetildietoxisilano,
dimetiletoxisilano, dimetildimetoxisilano, difenildieto--
25 xisilano, vinilmetildimetoxisilano y octametilciclotetra-
siloxano y/o dimetilpolisiloxanos con 2 a 12 unidades de
siloxano en cada molécula, que contienen un grupo hidroxi
lo unido cada uno a un silicio en las unidades terminales.

30 Otros ejemplos de compuestos de organosilicio, que -
pueden hacerse reaccionar con el ácido silícico de preci-

1 pitación de acuerdo con la invención, son aceites de sili
cona, los cuales consisten en organopolisiloxanos linea--
les. Las valencias libres, no unidas a oxígeno, del sili
5 cio, pueden estar ocupadas por grupos orgánicos como CH_3 -,
 C_6H_5 - o hidrógeno. Su viscosidad puede ser, a 20°C , en--
tre 3 y 1.000 centipoises, entre 20 y 500 centipoises y,
preferentemente, entre 20 y 100 centipoises.

10 Con el ácido silícico de precipitación pueden hacer--
se reaccionar mezclas de diversos compuestos de organosi--
licio.

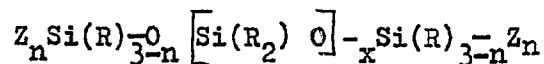
Los compuestos de organosilicio que se hacen reaccio
nar con el ácido silícico de precipitación, finísimamente
dividido, se emplean preferentemente en cantidades de 5 a
30% en peso, con relación, en cada una de ellas, al peso
15 del ácido silícico de precipitación que se ha de hacer --
reaccionar con ellos.

La expresión "sólido" en relación con el ácido silí--
cico de precipitación empleado, debe expresar que el áci--
do silícico de precipitación no está en forma de soles si
20 lícicos, 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
25 en las reivindicaciones no se emplea la expresión "seco"
en lugar de la expresión "sólido".

Este ácido silícico de acuerdo con la invención, hi--
drópho, puede ser empleado como material de carga refor--
zador en masas endurecibles para dar elastómeros, a base
30 de diorganopolisiloxanos.

1 De acuerdo con la invención, el ácido silícico de --
 precipitación, hidrófobo, puede emplearse en elastómeros
 de diorganopolisiloxano que vulcanizan en caliente. Igual
 5 mente, éste puede emplearse en elastómeros de polisiloxa-
 no endurecibles a la temperatura ambiente, tales como, --
 preferentemente, por ejemplo en una masa de moldeo o es--
 tampación de silicona de dos componentes, o en una masa -
 de estanqueidad para juntas, de un sólo componente.

10 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
 15 ta (HTV) para formar elastómeros de organopolisiloxano. -
 Pueden representarse, por ejemplo, por la fórmula general



20 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
 25 sencia de masas endurecibles a una temperatura sólo un po
 co elevada, significa grupos alquenoilo, n es 1, 2 ó 3, y
 X es un número entero con un valor de 1 por lo menos.

30 Dentro, o a lo largo, de la cadena de siloxano de --
 la fórmula arriba indicada, pueden también estar presen--
 tes, lo cual usualmente no se representa en tales fórmu--
 las, otras unidades de siloxano que en su mayor parte só-
 lo están presentes como impurezas como unidades de diorga

1 - nosiloxano, por ejemplo las de las fórmulas $RSiO_{3/2}$, - -
 $R_3SiO_{1/2}$ y $SiO_{4/2}$, en las que R tiene en cada caso el sig-
nificado arriba indicado. La cantidad de estas otras uni-
dades de siloxano no deberá exceder de 10% en moles.

5 Ejemplos del radical hidrocarbonado R son radicales
alcoholo, tales como los radicales metilo, etilo, propi-
lo, butilo, hexilo y octilo; radicales alqueno, tales -
como los radicales vinilo, alilo, etilalilo y butadieni-
lo; y radicales arilo, tales como los radicales fenilo y
10 toluilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados sustituidos R
son especialmente radicales hidrocarbonados halogenados,
tales como el radical 3,3,3-trifluoropropilo, el radical
clorofenilo y el radical bromotoluilo; y radicales cianoal-
15 cohilo, como el radical beta-cianoetilo.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados polímeros (de-
signables también como "modificadores") sustituidos y no
sustituidos R, son radicales poliestirilo, poli(acetato -
de vinilo), poliacrilato, polimetacrilato y poliacriloni-
20 trilo 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 accesibili-
dad, preferentemente en grupos metilo. Los restantes ra-
dicales R, eventualmente presentes, son especialmente gru-
25 pos vinilo y/o fenilo.

Especialmente en el caso de la presencia de masas al-
macenables 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
30 grupos hidrolizables. Ejemplos de tales grupos son los -

1 -grupos amino, amido, aminoxi, oxima, alcoxi, alcoxi-alco-
xi- (por ejemplo, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), alquenciloxi- (por ejem-
plo, $\text{H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{CO}-$), aciloxi y fosfato. Se prefieren para
Z, sobre todo debido a la más fácil accesibilidad, grupos
5 aciloxi, especialmente grupos acetoxi. No obstante tam-
bién se consiguen resultados excelentes, por ejemplo, con
grupos oxima, tales como los de la fórmula - - - -
-ON=C(CH₃) (C₂H₅), como Z.

10 Ejemplos de átomos Z hidrolizables son átomos de ha-
lógeno y de hidrógeno.

Ejemplos de grupos alquencilo para Z son especialmen-
te grupos vinilo.

A un átomo de Si pueden estar unidos Z iguales o di-
ferentes.

15 Es ventajoso cuando están presentes, entre otras, co-
mo masas endurecibles para dar elastómeros, las que pueden
ser transformadas, sin la cooperación de disolventes, por
colada o por aplicación con brocha. La viscosidad de los
diorganopolisiloxanos RTV utilizados en el marco de la in-
20 vención, no debería sobrepasar, por ello, de 500.000 cen-
tipoises a 25°C, preferentemente de 150.000 centipoises a
25°C. Correspondientemente, el valor de x no debería so-
brepasar la cifra de 40.000.

25 Se pueden emplear mezclas de diversos diorganopolisi-
loxanos.

30 Como materiales de carga, que se pueden obtener por
reacción de los compuestos de organosilicio con el dióxi-
do de silicio de acuerdo con la invención, se preparan ma-
sas endurecibles para dar elastómeros, mediante mezclado
con diorganopolisiloxanos y eventualmente otros materiales

1 a la temperatura ambiente o a temperatura sólo algo eleva
da, eventualmente después de añadir agentes de reticula--
ción, especialmente masas almacenables con exclusión del
agua y endurecibles para dar elastómeros al penetrar agua
5 a la temperatura ambiente. Este mezclado puede tener lu-
gar de cualquier manera conocida, por ejemplo, en aparatos
mezcladores mecánicos. Se completa con mucha rapidez y -
fácilmente, independientemente del orden de sucesión en -
que se realice la adición de los componentes de la mezcla.

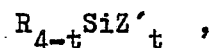
10 Preferentemente, los materiales de carga utilizados
de acuerdo con la invención, se emplean en cantidades de
5 a 50% en peso, preferentemente de 5 a 40% en peso, refe-
rido al peso total de las masas endurecibles para dar - -
elastómeros. En el caso de elastómeros de organopolisilo
15 xanos HTV, puede emplearse hasta 50% en peso.

Si en los diorganopolisiloxanos que contienen unida-
des terminales reactivas, están presentes como únicas uni-
dades terminales reactivas, las que tienen grupos hidroxí-
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
el aire, eventualmente con adición de más agua, con un --
agente de reticulación, eventualmente en presencia de un
25 catalizador de condensación, de una manera conocida. En
el caso de elastómeros de diorganopolisiloxanos HTV, se -
pueden emplear a temperaturas correspondientemente venta-
josas, peróxidos orgánicos, tales como, por ejemplo, peró-
xido de bis-2,4-diclorobenzofilo, peróxido de benzofilo, --
30 perbenzoato de butilo terciario o peracetato de butilo --

1 -terciario.

5 Como organosiloxanos que vulcanizan en caliente, pueden utilizarse los que constan de sustituyentes orgánicos a base de radicales metilo, etilo, fenilo, trifluorometilfenilo $\left[\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4- \right]$ o trimetilsilmetileno $\left[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2- \right]$, por ejemplo, dimetil-, dietil-, fenilmetil-, feniletil-, etilmetil-, trimetilsilmetilenmetil-, trimetilsilmetilene-
 10 til-, trifluorometilfenilmetil- o trifluorometilfeniletil siloxanos o copolímeros de tales compuestos. Además, los polímeros pueden contener cantidades limitadas de unidades difenilsiloxano, bis-trimetilsilmetilensiloxano, bis-trifluorometilfenilsiloxano, 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 -
 15 representa uno de los radicales anteriores.

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



20 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.

25 Ejemplos de silanos de la fórmula anteriormente indicada son metiltriacetoxisilano, isopropiltriacetoxisilano, isopropoxitriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, metiltrisdietilaminooxisilano, metiltris(-ciclohexilamino)-silano, metiltris(-dietilfosfato)-silano y metiltris(-metil-
 30 tilcetoximo)silano.

1 En lugar de los silanos de la fórmula anteriormente
indicada, o en mezcla con ellos, se pueden utilizar adema-
s, por ejemplo, también polisiloxanos, que por cada mo-
lécula contienen por lo menos 3 grupos Z o átomos Z, en -
5 las que las valencias de silicio no satisfechas por gru-
pos o átomos Z' están satisfechas por átomos de oxígeno -
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
10 aproximadamente 40% en peso, hexaetoxidisiloxano y me-
tilhidrógenopolisiloxanos.

 Los ejemplos más conocidos de catalizadores de con--
densación son las sales de estaño de ácidos grasos, tales
como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilesta-
15 ño y octoato de estaño divalente.

 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-
20 gar de una manera conocida con organopolisiloxanos, que -
contienen en promedio por lo menos 3 átomos de hidrógeno
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 -
25 unido con Si, tales como el ácido cloroplatínico (tetra-
valente). Entonces, se presentan masas endurecibles a la -
temperatura ambiente o a una temperatura sólo un poco ele-
vada (la mayor parte de las veces de 50 a 80°C) (LTV).

30 Finalmente, como otro ejemplo del endurecimiento pa-
ra dar elastómeros, se menciona el endurecimiento por me-

1 dio de organopolisiloxanos policíclicos en presencia de -
catalizadores de equilibrador, tales como cloruros de fós-
foronitrilo.

5 Evidentemente, las masas endurecibles para dar elas-
tómicos, pueden contener, además de diorganopolisiloxanos,
ácido silícico de precipitación, agentes de reticulación
y catalizadores de reticulación, y eventualmente, materia
les de carga utilizados habitualmente la mayor parte de -
las veces o con frecuencia, en masas endurecibles para -
10 dar elastómicos. Ejemplos de tales materiales son materia
les de carga con una superficie inferior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$, tales
como harina de cuarzo, tierra de diatomeas, además silica
to de zirconio y carbonato cálcico, además dióxido de si-
licio producido por vía pirógena y sin tratar, resinas or-
15 gánicas, tales como polvo de poli(cloruro de vinilo), re-
sinas de organopolisiloxanos, materiales de carga fibro-
sos, tales como amianto, fibras de vidrio y fibras orgáni-
cas, pigmentos, colorantes solubles, sustancias odorífe-
ras, inhibidores de la corrosión, agentes estabilizantes,
20 de las masas contra la influencia de agua, tales como - -
anhídrido de ácido acético, agentes retardadores del endu-
recimiento, tales como benzotriazol, y plastificantes, ta-
les como dimetilpolisiloxanos bloqueados terminalmente --
por grupos trimetilsiloxi.

25 La combinación indicada de datos físico-químicos del
ácido silícico de precipitación, hidrófobo, de acuerdo --
con la invención, conduce a un material de carga reforza-
dor de alta actividad, debido a su excelente dispersabili-
dad. El contenido de humedad de equilibrio claramente --
30 disminuido en comparación con los ácidos silícicos de pre-

1 - cipitación conocidos, ofrece ventajas en la transformación,
por ejemplo, en la vulcanización sin presión, en la cual
resultan productos vulcanizados exentos de poros, en com-
paración con el empleo de los ácidos silícicos de precipi-
5 tación hidratados, conocidos. El valor de pH ajustado de
modo óptimo conduce a tiempos de amasado con plastificación
apreciablemente más cortos. El bajo contenido de electro-
litos, en combinación con el bajo contenido de humedad, -
conduce, finalmente, a buenas propiedades eléctricas de --
10 los productos vulcanizados. En masas de hermetización de
caucho de silicona, que se endurecen en frío, el ácido si-
lícico de precipitación hidrófobo de acuerdo con la inven-
ción, presenta ventajas para la aptitud para el almacena-
miento de las masas no endurecidas, a consecuencia de su
15 escaso contenido de agua.

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

20 Ejemplo 1

En un recipiente de reacción se disponen previamente
50,0 m³ de agua. Lentamente se añaden a la carga previa,
con agitación, 9,2 m³ de solución de vidrio soluble y - -
0,9 m³ de H₂SO₄, manteniéndose en la mezcla un valor de -
25 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. -
El producto precipitado se separa de las aguas madres me-
diante un filtro-prensa, se lava, se fluidifica hasta el
30 estado de una suspensión mediante agua acidificada, y se

1 -seca por atomización. El producto secado por atomización se muele seguidamente, mediante un molino de circulación transversal del tipo "Alpine UP 630".

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

	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m ² /g	155
10	Tamaño medio de las partículas primarias a partir de fotografías en microscopio electrónico	nm	18 - 20
15	Pérdida por secado según la norma DIN 55.921 al cabo de 2 horas a 105°C	%	3,0
20	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
	Valor de pH (en dispersión acuosa al 5%) según la norma DIN 53.200		4,4
	Conductividad (en dispersión acuosa al 4%)	µS	240
25	Densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194	g/l	57
30	Contenido de SO ₃ (con relación a la sustancia seca al cabo de 2 horas a 105°C)	%	0,22

03038

1 - Contenido de Na_2O (con relación a
la sustancia seca al cabo de 2 ho
ras a 105°C) % 0,18

5 Realización de la determinación de la conductividad eléc-
trica

10 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 -
señal con agua completamente desalinizada. Después de --
agitar se lava previamente la cubeta de medición del apa-
rato medidor de la conductividad, primeramente con la sus-
15 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.

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

Ejemplo 2:

Preparación del ácido silícico de precipitación, hi-
dróforo, de acuerdo con la invención:

25 En un mezclador de paletas se mezclan 400 g del ácido
silícico de precipitación de acuerdo con la invención, se
gún 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 --
30 polvo totalmente exento de terrones se carga seguidamente

1 - 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.

5 Los datos físico-químicos del producto obtenido son:

	Pérdida por calcinación a 1.000°C, según la norma DIN 55.921	%	6,6
10	De ésta humedad a 105°C, según la norma DIN 55.921	%	1,3
	Valor de pH según la norma DIN 53.200		7,1
	Conductividad	µS	120
15	Superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131	m ² /g	106
	Peso en estado apisonado según la norma DIN 53.194	g/l	54
20	Humectabilidad por agua		< 0,05
	Contenido de C	%	2,55
	Absorción de agua a 30°C y 30% de humedad relativa	%	1,2
25	Absorción de agua a 30°C y 70% de humedad relativa	%	1,5
	Adsorción de ftalato de dibutilo	%	261

30 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

03038

1 -de 50 centipoises. La conductividad se determina como se describe en el ejemplo 1.

5 Determinación de la humectabilidad por agua de ácidos silícicos hidrófobos

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

10

Realización de la determinación:

0,200 g de ácido silícico hidrófobo con 50 ml de agua destilada, se añaden a un embudo con agitación de 250 ml y se agita, durante 1 minuto, con ayuda de un mezclador -
15 Turbula con el máximo número de revoluciones.

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, des-
20 pués, se seca a 105°C.

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 con
25 centra por evaporación sobre un baño María y, después, se seca a 105°C.

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

30

03038

1 Determinación de la absorción de humedad

5 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:

10 Una muestra de ácido silícico de 2,5 gms 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 se guarda con la muestra en una cámara climatizada, a una 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.

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

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

25

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

30 La determinación de la adsorción de ftalato de dibutilo (DBP) tiene lugar con el plastógrafo de Brabender y

03038

1 muestra el poder de succión o absorción. El poder de ab-
sorción depende en tal caso del contenido de humedad, de
la granulometría y del peso del material empleado. La ad-
sorción de ftalato de dibutilo se indica con referencia a
5 material anhidro.

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

Ejemplo 3.

10 En este ejemplo, un ácido silícico de precipitación
de acuerdo con la invención, hidrófobo, obtenido según el
procedimiento del ejemplo 2, se incorpora en diversas cla-
ses de cauchos de silicona y se ensaya en cuanto a su ac-
tividad como material de carga reforzador o como agente -
15 tixotrópizante en una masa de moldeo por colada de silico-
na de dos componentes, y en una masa de hermeticidad para
juntas de silicona, de un componente (sistema acetato).

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

En las siguientes recetas se mezclaron los ácidos si-
lícicos mediante disolvedores.

25 45 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales hi-
droxílicos, viscosidad 1000 centistokes.

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

10 partes de ácido silícico (al 10%)

30

03038

1 - 2 partes de éster de ácido ortosilícico reticulado.
42,5 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales
hidroxílicos, viscosidad 1000 centistokes.
5 42,5 partes de dimetilpolisiloxano con grupos terminales
hidroxílicos, viscosidad 18.000 centistokes.
15,0 partes de ácido silícico (15%).

2 partes de éster de ácido ortosilícico reticulado.

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

En probetas reticuladas y almacenadas durante 3 días,
se determinaron la resistencia a la tracción según la nor-
ma DIN 53.504, el alargamiento a la rotura según la norma
DIN 53.504, la resistencia a la propagación de rotura se-
15 gún la norma DIN 53.515, y la dureza Shore-A según la nor-
ma DIN 53.505.

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

20 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.

25 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 preci-
pitación.

30 0,005 partes en peso de diacetato de dibutilestaño.

03038

1 La incorporación del ácido silícico tuvo lugar des--
pués de la adición del agente reticulador, en un mezcla--
dor planetario susceptible de ser puesto en vacío.

5 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:

- a) Aptitud para la extrusión según la norma ASTM 2451 - 67 T
- 10 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
- 15 f) Resistencia a la propagación de rotura según la norma
DIN 53.515
- g) Dureza Shore-A según la norma DIN 53.505

20

25

30

03038

TABLA I

Ensayo de un ácido silfúrico de precipitación, hidrófobo, precipitado, en un caucho de silicona, de dos componentes.

Acido silfúrico 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 horas	Fluye por sí mismo	2,5	75	0,6	18
Acido silfúrico de precipitación según el ejemplo 2	Reticulado al cabo de 1/2 hora Reticulado al cabo de 1/2 hora	Fluye por sí mismo todavía justamente fluye por sí mismo	7,2 11,3	125 145	1,2 1,5	31 39

TABLA II

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

Acido 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 ² 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 realiza---
5 ción se extrae una pequeña cantidad de un cartucho o de -
un tubo 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
capacidad de verticalidad se pueden hacer predicciones so
bre 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 si mismas sin agente de reticulación. --
Asimismo, después de la adición del agente de reticulación
la muestra no se comporta tixotrópicamente y muestra una
20 fluidez espontánea satisfactoria de la masa para moldeo -
por colada.

El ácido silícico de precipitación, hidrófobo, de --
acuerdo con la invención, se comporta ventajosamente en -
este caso. Produce en el sistema 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.

30

03038

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 éste
asciende a aproximadamente 4%), porque para grados de car-
ga de por lo menos 20 partes, el contenido de agua introdu-
cido en la mezcla es tan elevado que la mezcla se endurece
10 en el tubo ya al cabo de un corto tiempo. Sólo el ácido
silícico 4 ofrece la estabilidad de almacenamiento necesa-
ria, debido a su escaso contenido de humedad (a 30°C y 70%
de humedad relativa del aire éste asciende a aproxima--
mente 1,5%), y con ello la condición previa para su utili-
15 zación 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 co-
mo muy tarde al cabo de 1 día de almacenamiento, a un endu-
20 recimiento indeseable en el tubo cerrado, debido a su ele-
vado contenido de humedad.

Una mezcla preparada con 15% de ácido silícico de pre-
cipitación, hidrófobo, de acuerdo con la invención no se -
reticula en el tubo, y proporciona, después de endureci--
25 miento al aire, valores mecánicos apreciables.

Una carga reticulada con 20% de ácido silícico de pre-
cipitación, hidrófobo, de acuerdo con la invención, mues-
tra una buena capacidad de estabilidad, no muestra ningún
endurecimiento en el tubo, y muestra propiedades técnicas
30 de caucho sobresalientes.

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

5 Según la siguiente receta se preparan y ensayan productos vulcanizados. La confrontación de los resultados puede ser deducida de la Tabla III.

100 partes en peso de dimetilpolisiloxano con grupos terminales trimetilsiloxi, así como con un contenido de grupos vinilo.

50 partes en peso de ácido silícico.

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

Vulcanización: 7 minutos a 130°C.

15 Vulcanización posterior 6 horas a 200°C.

TABLA III

20 Ensayo del ácido silícico de precipitación, hidrófobo, de acuerdo con la invención, en caucho de silicona vulcanizable en caliente.

Grado de carga del ácido silícico de precipitación: 50 partes.

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 propagación de rotura	4) kp/cm	12

03038

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.

15

La dureza Shore A relativamente baja, del producto - vulcanizado cargado con el ácido silícico de precipitación, 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.

20

25

30

03038

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

1ª.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico hidrófobo, con los siguientes datos físico-químicos característicos: superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131, m^2/g , 100 ± 30 , tamaño medio de las partículas primarias a partir de fotografías en microscopio electrónico, nm, 15 - 22, pérdida por secado según la norma DIN 55.921, al cabo de dos horas a $105^\circ C$, %, $< 2,5$, pérdida por calcinación (con relación a la sustancia secada al cabo de dos horas a $105^\circ C$), según la norma DIN 55.921, %, $5,5 \pm 1,5$, valor de pH (en dispersión acuosa al 5%), según la norma DIN 53.200, 7 ± 1 , conductividad (en dispersión acuosa al 4%) μS , < 600 , densidad en estado apisonado del material sin desairear, según la norma DIN 53.194, g/l, 50 ± 20 , humectabilidad por agua, $< 0,05$, contenido de carbono, %, $2,5 \pm 0,6$, absorción de agua a $30^\circ C$ y 30% de humedad relativa, %, $1,2 \pm 0,4$, absorción de agua a $30^\circ C$ y 70% de humedad relativa, %, $1,5 \pm 0,5$, absorción de ftalato de dibutilo, %, 260 ± 30 , caracterizado porque se mezcla un ácido silícico de precipitación con los siguientes datos físicos-químicos característicos: superficie según BET de acuerdo con la norma DIN 66.131, m^2/g , 150 ± 30 , tamaño --

15

20

25

30

03038

1 medio de las partículas primarias a partir de fotografías
de microscopio electrónico, nm, 15 - 22, pérdida por seca
do según la norma DIN 55.921 al cabo de dos horas a 105°C,
%, 2,5 - 3,5, pérdida por calcinación (con relación a la
5 sustancia secada al cabo de dos horas a 105°C), 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, con-
ductividad (en dispersión acuosa al 4%), μS , < 500 , den-
sidad en estado apisonado del material sin desairear, se-
10 gún la norma DIN 53.194, g/l, 60 ± 20 , contenido de SO_3
(con relación a la sustancia secada al cabo de 2 horas a
105°C), %, $< 0,3$, contenido de NaO_2 (con relación a la --
sustancia secada a 105°C durante dos horas), %, $< 0,3$, -
en un dispositivo mezclador con un agente de hidrofobiza-
15 ción en la proporción de 10 : 0,5 hasta 10 : 3 y eventual-
mente después de terminada la adición del agente de hidro-
fobización, se continúa el proceso de mezclado y el pro-
ducto obtenido se atempera y muele durante 60 a 180 minu-
tos, preferentemente durante 70 a 130 minutos, a una tem-
20 peratura de 200 a 400°C.

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

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

25

30

03038

P-

1

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

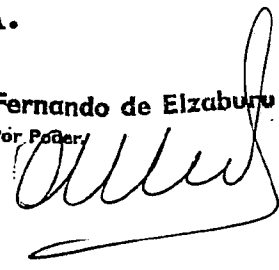
Madrid, 14 MAR 1978

P.A.

5

Fernando de Elizaburu

Por Poder



10

15

20

25



30

ARS/.

03038