

30 MAY. 1963

P - 24.188

D 38.532 IVa/12g



285322

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 21 de Febrero de 1963, con el nº 285.322

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de **DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER**, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE OXIDOS, MEZCLAS DE OXIDOS Y OXIDOS MIXTOS DE METALES Y (O) METALOIDES, EN ESTADO DE ALTA DISPERSION".

5 El invento se refiere a un procedimiento que permite modificar de manera permanente las características de óxidos, mezclas de óxidos y óxidos compuestos de metales y (o) metaloides, en estado de elevada dispersión, que se han obtenido por descomposición pirógena, por medio de transformación de sus grupos OH que se encuentren en su superficie.

Se conoce el hecho de producir óxidos altamente dis-



persos por transformación de metales o metaloides, respectivamente, de sus compuestos volátiles en forma de vapor, a temperaturas elevadas en presencia de materias o mezclas de materias con acción de hidrólisis y en su caso también con acción oxidante. La producción tiene lugar, por ejemplo, de manera que los metales o metaloides a transformar, respectivamente sus compuestos volátiles, en especial sus halogenuros, estén expuestos en fase gaseosa a la influencia de hidrólisis de vapor de agua o de mezclas de gases que produzcan éste, con lo que los óxidos nacientes surgen en forma de sus aerosoles, que a continuación son aislados a temperaturas por encima del punto de rocío de los productos de reacción gaseosos, fácilmente condensables, que se forman durante la transformación. Las mezclas de gases formadoras de vapor de agua para ello, pueden consistir en gases combustibles, en especial conteniendo hidrógeno o que lo formen y en gases no combustibles, que contengan preferentemente oxígeno. Tales óxidos se presentan con un tamaño de partícula inferior a 150 milimicras. De los compuestos que pudieran tomarse en consideración para materiales de partida es especialmente ventajoso el empleo de haluros volátiles, en especial cloruros o fluoruros. También resulta posible partir simultáneamente de distintos metales, respectivamente metaloides, o sus compuestos volátiles y llevar éstos conjuntamente a la descomposición térmica, con lo que los óxidos se separan en forma de óxidos compuestos. Además es también posible, reunir posteriormente los distintos óxidos obtenibles para producir mezclas de óxidos.

Si se emplean para la descomposición térmica materiales de partida que contengan halógenos, como por ejemplo tetracloruro de silicio o tetrafluoruro de silicio, se obtienen



productos que a causa de su elevada capacidad de adsorción contienen cantidades elevadas de haluros de hidrógeno y además halógeno combinado directamente con el átomo de metal o de metaloide. Tales óxidos tienen reacción fuertemente ácida. Su contenido en hidrácido de halógeno puede ascender a por ejemplo 0,1 %, con lo que resulta un valor de pH de aproximadamente 1,8. Tales óxidos pueden presentar, por ejemplo, características hidrófilas.

Es además materia conocida el hacer hidrofobo ácido silícico en forma de polvo por tratamiento con clorosilanos alquílicos. En este caso el clorosilano reacciona también con agua adsorbida en la superficie del ácido silícico formando ácido clorhídrico. A continuación hay que separar el ácido clorhídrico de ácido silícico de esta manera hidrofobizado.

Además se ha efectuado el hidrofobizado, de ácido silícico en forma de polvo con aceites de silicona. Pero para ello tiene que hacerse una suspensión en un líquido orgánico del ácido silícico en forma de polvo seco.

Finalmente ya se han tratado óxidos metálicos obtenidos de manera pirógena, que tienen en su superficie grupos OH libres, con materiales en forma de gas o fácilmente vaporizables, que pueden reaccionar con estos grupos dando lugar a esterificaciones o formaciones de éteres o de acetales. Para esto se aplican materiales tales como formaldehído o cetonos. Este tratamiento se ha realizado también ya con una hidrólisis previa o simultánea por la acción de agua o de vapor de agua.

Igualmente se han tratado ya tales óxidos ampliamente libres de agua con alcoholes en estado de vapor en un lecho fluyente o turbulento.

235322



No han faltado intentos de modificar de manera permanente las características de óxidos de metales o de metaloides obtenidos de manera pirógena, por transformación de sus grupos OH superficiales, por ejemplo, de hacerlos hidrófobos. Sin embargo, solo raras veces pudieron obtenerse óxidos de partículas finas, hidrofobizados, en una forma estable, ya que no había tenido lugar una reacción química con los grupos Oh de la superficie, sino sólo una reacción con el agua adsorbida en la superficie. Pero una hidrofobización sólo puede ser estable cuando se ha conseguido por una transformación química. Unicamente los óxidos en estado de elevada dispersión que hayan sido hidrofobizados por una transformación química no se pueden separar por agitación con agua de, por ejemplo, tetracloruro de carbono. Durante tal separación por agitación los otros productos que no hayan sido transformados químicamente con los grupos OH pasan a la fase acuosa, porque el tetracloruro de carbono arrastre de sus superficies las moléculas orgánicas sólo adsorbidas. Algo parecido es también aplicable a la transformación con otras materias, que no son elementos hidrofobizadores y en los cuales, si reaccionan con agua, se evita una reacción con los grupos hidroxilo por la presencia de agua adsorbida o de haluro de hidrogeno adsorbido.

Se ha descubierto ahora, que se pueden modificar de una manera permanente las características de óxidos, mezclas de óxidos u oxidos compuestos de metales y (ó) metaloides en estado de elevada dispersión, que se han obtenido por descomposición térmica de compuestos volátiles de éstos metales, respectivamente metaloides, en estado de vapor, en presencia de gases o vapores que tengan efecto de hidrólisis.



sis y/u oxidante, por transformación de los grupos OH que se encuentran en su superficie libres o puestos en libertad, con materias (A) que sean adecuadas para la transformación con grupos hidróxilo, manteniéndose los óxidos en una suspensión turbulenta, si se mezclan los óxidos, las mezclas de óxidos o los óxidos compuestos - en caso necesario después de haber sido librados lo más ampliamente posible de halógenos, hidruros de halógeno y agua adsorbida - en ausencia de oxígeno lo más homogéneamente posible con la materia (A), si se pasa la
10 mezcla de una manera continua a una cámara de tratamiento conjuntamente con pequeñas cantidades de vapor de agua y acaso con un gas inerte, si se calientan en esta cámara las partículas sólidas del lecho turbulento formado a temperaturas entre aproximadamente 200° y aproximadamente 800° C, preferen-
15 temente entre aproximadamente 400° y aproximadamente 600° C, si se separan los productos de reacción sólidos de los gaseosos y si se vuelven a desacidular - en caso necesario - y se secan los productos sólidos, para lo cual es conveniente evitar el contacto con oxígeno antes de que se hayan enfriado
20 por debajo de aproximadamente 200° C.

Como ya se aclaró, el procedimiento de acuerdo con el invento es especialmente aplicable a ácidos que hayan sido desacidificados lo más ampliamente posible, es decir, liberados de los halógenos y hidruros de halógenos procedentes de su
25 producción. En contraposición a los productos de partida, estos óxidos desacidificados tienen un valor de pH de aproximadamente 4,0. La desacidificación puede realizarse por procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por tratamiento con vapor de agua, en un tubo giratorio, sobre una cinta sin fin de
30 acero o en un transportador de tornillo sin fin con temperatu-



1953

ras altas. Pero de acuerdo con una propuesta anterior según la patente española 276.401 se puede llevar a cabo esta desacidificación de una manera especialmente ventajosa por tratamiento dentro de un espacio de tratamiento dentro de un espacio de tratamiento en el que exista una suspensión turbulenta en una corriente de vapor de agua preferentemente ascendente, que en su caso puede estar mezclado con un gas inerte para regular la presión parcial del vapor de agua, con temperaturas entre aproximadamente 450° C y 800° C, con retirada continua de los gases que contienen las impurezas. Referente al procedimiento de acuerdo con el invento debe entenderse que óxidos lo más ampliamente posible desacidificados son productos cuyo contenido en hidruro de halógeno adsorbido es menor que aproximadamente un 0,5 % en peso referido al óxido; preferentemente debe ascender este contenido a alrededor de 0,1 %.

Además, los óxidos que se vayan a tratar según el procedimiento de acuerdo con el invento deben estar lo más ampliamente posible o prácticamente completamente libres de agua, es decir, deben contener menos que una capa de agua monomolecular, es decir, para una superficie de aproximadamente 200 m²/g menos de un 0,9 % de agua. Esta condición se cumple automáticamente si se lleva a cabo una desacidificación concienzuda, en especial si ésta se lleva a cabo según el procedimiento de la patente española nº 276.401.

Si no, se puede emplear cualquier método de secado de por sí conocido. Especialmente ventajoso resulta, realizar el procedimiento según el invento directamente a continuación del procedimiento de producción de los óxidos que se van a tratar, por ser en este estado el contenido en agua

285322



adsorbida muy bajo. Así, por ejemplo, puede llevarse a cabo el tratamiento de acuerdo con el invento directamente a continuación de la separación en ciclón.

El que la desacidificación y el tratamiento superficial no tengan que realizarse forzosamente en etapas separadas, resulta especialmente ventajoso. Las condiciones de reacción del tratamiento superficial se han fijado de tal manera que simultáneamente puede tener lugar una desacidificación y una deshidratación. También es posible llevar a cabo una desacidificación posterior.

El tratamiento superficial con la materia o las materias (A), que sean adecuadas para la transformación con los grupos OH, debe efectuarse en presencia de cantidades pequeñas de vapor de agua, porque con ello vuelven a formarse grupos OH, por ejemplo degradados térmicamente. Es recomendable utilizar para 100 m² superficie del óxido aproximadamente entre 0,5 a 2,0 milimoles de agua. Es conveniente emplear para ello un gas, que contenga aproximadamente de 10 a 100 g de agua por m³.

La materia (A) que se aporta para la transformación debe estar dosificada en función de la superficie y de la finalidad del tratamiento. Un ácido silícico altamente disperso presenta por ejemplo 1 milimol/g de grupos OH libres, con una superficie de 200 m²/g. Según esto, hay que añadir teóricamente 1 milimol/g de materia (A). Para la aplicación práctica es sin embargo recomendable utilizar 1,5 milimol/g.

Preferentemente puede rebajarse el vapor de agua empleado con un gas inerte, como nitrógeno o semejantes. Con ello se hace posible una regulación de la presión parcial de vapor de agua en el espacio de tratamiento. Su ajuste



puede variarse dentro de amplios límites y depende sólo de las exigencias de cada caso para formar productos de determinada condición. En general es recomendable no emplear vapor de agua saturado.

Los productos de reacción tienen que ser separados antes del secado de los productos gaseosos tales como hidruro de halogeno, excedente del agente de tratamiento etc. En este sentido es esencial para el éxito de la aplicación del procedimiento que estos gases sobrantes sean retirados de manera continua, es decir, que ya tienen que estar separados de las partículas sólidas antes de que los óxidos se hayan enfriado a temperaturas tales a las que haya lugar en cantidad notable una nueva fijación, por ejemplo por adsorción. Si el producto tratado contiene componentes orgánicos, es por otra parte recomendable, para evitar combustiones permitir el acceso de aire o oxígeno solo cuando la temperatura haya descendido a menos de aproximadamente 200° C.

En el tratamiento según el invento pueden emplearse como gas inerte aparte del nitrógeno todos aquellos gases en los que no arda la molécula orgánica que se va a transformar y que no reaccionen con los grupos OH. Además, estos gases deben poder resistir las temperaturas de reacción sin mostrar descomposición. Ejemplos de ellos son gases nobles, hidrocarburos y clorohidrocarburos.

Entre las materias (A) que pueden utilizarse para el tratamiento superficial figuran todos aquellos compuestos que pueden reaccionar de modo en sí conocido con los grupos OH, por ejemplo formando éteres, esterificando o dando acetales. Ejemplos de ellos son alcoholes, "cetenos", aldehidos, óxido de alcoholeno y semejantes. Especiales ventajas se lo-



gran si se transforman los óxidos con los haluros correspondientes de los óxidos a tratar. Así por ejemplo, se puede tratar ácido silícico con tetracloruro de silicio según el procedimiento de acuerdo con el invento y se obtiene con ello aglomerados reticulados estables de los óxidos metálicos, que se caracterizan por un efecto de moteado mayor. Adicionalmente hay ventaja especial si se tratan los óxidos con álcali, convenientemente con álcali alcohólico. De este modo se logra, por ejemplo, elevar en varios escalones el valor pH, lo cual es ventajoso para ciertas finalidades de aplicación de los óxidos altamente dispersos.

Preferentemente se emplean sin embargo materias (A) tales que den productos hidrófobos. Para ello se pueden emplear elementos de hidrofobización de por sí conocidos, en especial halógeno silanos alquílicos o arílicos o mezclados alquílicos y arílicos. Ejemplos de tales materias son, aparte del diclorosilano dimetílico preferido, triclorosilano etílico, triclorosilano amílico, triclorosilano vínilico, triclorosilano fenílico, triclorosilano metílico, diclorosilano metílico, diclorosilano metil-vinílico, clorosilano trimetílico, diclorosilano difenílico, bis-triclorosilietano y bis-triclorosililbenzol.

Además valen también los ésteres correspondientes, tales como etiltriétosisilano, amiltriétosisilano, viniltriétosisilano, feniltriétosisilano, dimetildietóxisilano, difenildietóxisilano, beta-carbetóxi-
etil-triétosisilano y beta-carbetóxi-propilmetildietóxisilano. Este grupo mencionado en último lugar no forma sin embargo, parte de las sustancias preferidas, por ser la hidrofobización que se logra con ellos menos estable. Pero su empleo trae consigo la ventaja, de que en la correspon-

285322



diente transformación, no se produce hidruro de halógeno, con lo que resulta en cualquier caso innecesaria la posterior desacidificación.

5 La elección de los agentes de tratamiento recae preferentemente en aquellos que puedan ser pasados fácilmente al estado gaseoso.

Se considera especialmente ventajoso que todas las operaciones que forman parte del procedimiento según el invento pueden llevarse a cabo simultaneamente en un espacio de tratamiento único, preferentemente en estado de suspensión turbulenta, es decir, que todas las operaciones como desacidificar, deshidratar, aplicación del agente de tratamiento, transformación con éste, separación de los productos de reacción gaseosos así como secar, puedan efectuarse en una sola fase de trabajo.

De especial importancia es además el hecho de que los productos obtenidos siguen teniendo la aptitud de espesar líquidos orgánicos. Así por ejemplo, con un ácido silícico hidrofobizado según el procedimiento del invento se obtiene con aproximadamente 7 % de aceite de parafina, tetracloruro de carbono o materias semejantes un gel. Con ácido silícico no hidrofobizado se necesita para el mismo efecto igualmente una cantidad entre 6 y 7 %. En contraposición a esto los productos hidrofobizados según otros procedimientos tienen unas características de espesado insuficientes.

La aplicación del procedimiento se puede efectuar bien en contracorriente bien en corriente común, siendo esto último más conveniente. Si se efectúa a contracorriente puede procederse por ejemplo de manera que en un espacio de reacción, que es conveniente tenga forma tubular, se aporten los óxidos



en partículas finas desde arriba y se introduzca desde abajo en el espacio de reacción el vapor de agua - en su caso rebajado con un gas inerte - y se cuida al mismo tiempo de lograr la temperatura necesaria por medio de calefacción. En este caso los óxidos se desplazan hacia abajo en movimiento turbulento contra los gases ascendentes. A continuación pueden ser retirados de la parte inferior del horno con ayuda de un dispositivo de por sí conocido.

En el caso de realización preferente del procedimiento en corriente común se procede convenientemente de tal manera que todo el tratamiento se desarrolle en un espacio de tratamiento que esté dimensionado para que la suspensión turbulenta se desplace continuamente hacia arriba y salga de manera continua desde la parte superior de este espacio, preferentemente después de haber pasado una zona de tranquilización. De la parte superior del espacio de tratamiento son retirados continuamente los gases utilizados. Los hidruros de halógeno contenidos en ellos, respectivamente las partículas de óxido arrastradas pueden destinarse a una utilización posterior. Una zona de tranquilización se puede lograr de manera sencilla por ensanchamiento de la sección del horno.

Los óxidos se introducen en el espacio de tratamiento, de modo preferente en unión con el gas inerte y (o) el vapor de agua, y dentro de éste, hasta su salida, están continuamente en movimiento turbulento, y por lo tanto también en movimiento relativo respecto al vapor de agua. Pero considerados de una manera global se desplazan constantemente hacia la abertura de salida superior de la zona de tratamiento. En cierto sentido se trata, por lo tanto, de una transformación según el procedimiento de capa turbulenta o de lecho de co-



rriente. Para llevar a cabo tales procedimientos es esencial que los óxidos a tratar tengan un tamaño de partícula tal que puedan constituir corriente ascendente. Empleando óxidos altamente dispersos, que se obtienen con una dimensión característica de partícula inferior a 150 milimicras, resultó completamente sorprendente, que pudiera realizarse tal turbulencia ascendente y a continuación una separación de las partículas sólidas del medio portador. Esto vale sobre todo para la aplicación en procedimiento de corriente común. En este caso tampoco era previsible que pudiera llevarse a cabo un tratamiento eficaz en tiempos muy cortos.

La velocidad con la que fluyen las partículas a tratar a través del espacio de tratamiento debe tener al menos un valor tal que se cumplan las condiciones de circulación. Cuando se tratan óxidos altamente dispersos tiene esto ya lugar al alcanzar una velocidad de corriente del agente soporte de aproximadamente 2,0 cm/seg. El ajuste de una velocidad determinada puede realizarse con facilidad dimensionado de manera adecuada el espacio de tratamiento y (o) la cantidad de vapor, respectivamente gas, aportado.

Dentro del marco del presente invento existe la posibilidad de aumentar la estadía de los óxidos en el espacio de tratamiento por medio de dimensionados correspondientes. Igualmente resulta posible conectar uno detrás de otro varios espacios de tratamiento.

Para el éxito del tratamiento de los óxidos, respectivamente de las mezclas de óxidos o de los óxidos compuestos, es importante que las propias partículas sólidas en movimiento turbulento alcancen las temperaturas arriba indicadas. El tiempo durante el cual deban permanecer a esa temperatura,

285322



depende esencialmente sólo de las características deseadas de los productos finales. Si se emplean dispositivos de calefacción de efecto intenso, el tratamiento se completa ya después de pocos minutos. Por el contrario, empleando dispositivos de calefacción menos efectivos debe aumentarse correspondientemente la estadia de las partículas. Por medio de ensayos propios hemos llegado a la conclusión de que una calefacción eficaz del espacio de tratamiento y con ello un tratamiento rápido y con buen éxito de los óxidos, no se puede realizar generalmente de manera satisfactoria por calefacción exterior, en especial en los casos de llevar a cabo el procedimiento a escala industrial. Dentro del marco del presente invento no es en sí decisivo, de que manera se producen las temperaturas necesarias. Pero la utilización de una calefacción interior da siempre buen resultado y es ventajoso desde el punto de vista del aprovechamiento de energía, preferentemente con aportación simultanea de gases inertes calientes. La calefacción interior puede efectuarse, de manera de por sí conocida, por rayos infrarojos, por campos de alta frecuencia o por una llama que arda dentro del espacio de tratamiento. Debido a su elevada eficacia y su resistencia frente al medio de reacción se prefiere, sin embargo, una calefacción interior por resistencias eléctricas dispuestas dentro de un cuerpo aislante, por ejemplo tubos de cuarzo. Especialmente han dado resultado para ello las denominadas "espadas de calefacción", que pueden disponerse con facilidad en número elevado dentro del espacio de tratamiento.

Además es conveniente emplear para el tratamiento según el invento, aparte del vapor de agua tambien otro gas caliente, inerte, y de tal manera que al menos parcialmente



5

pueda suministrar la cantidad de calor necesaria para el tratamiento. De manera conveniente, se introduce el gas inerte en el espacio de tratamiento conjuntamente con el vapor de agua. Esto puede ocurrir, por ejemplo, inyectando con ayuda de una bomba dosificadora agua en un calentador. Una variante especialmente ventajosa del procedimiento prevé acoplar la producción de vapor de agua y de calor. Esto puede llevarse a cabo quemando una o varias llamas de gas detonante.

Si el procedimiento según el invento se aplica empleando también un gas inerte, puede utilizarse éste simultáneamente para el transporte neumático de los óxidos a tratar y de los agentes de tratamiento, para lo cual se les introduce desde abajo en el espacio de reacción y se mezclan convenientemente al mismo tiempo con el vapor de agua. Este transporte neumático es especialmente propicio para regular los tiempos de estadía en el espacio de tratamiento. Sorprendentemente ha resultado que se puede trabajar con cantidades de gas relativamente reducidas, por lo que basta con una potencia de calefacción muy pequeña.

En el procedimiento de acuerdo con el invento resulta un factor ventajoso, que con un gasto de energía reducido se puede lograr una transformación completa y permanente, por ejemplo una hidrofobización, y que se pueden emplear para ello dispositivos que no tengan partes con movimiento mecánico. Por esta razón pueden emplearse aparte de los materiales metálicos también materiales cerámicos, con lo que se garantiza mayor pureza de los productos.

Un dispositivo que ha resultado ser especialmente ventajoso para llevar a cabo el procedimiento, se ha representado en la figura 1. Esencialmente consiste en un horno

735322



vertical en forma tubular (1), con elementos de alimentación (5) para los óxidos, el vapor de agua y el agente de tratamiento y un ensanchamiento en forma de embudo (2) que se encuentra en su extremo superior, que sirve como zona de tranquilización, y que tiene una salida (3) para los óxidos tratados y otra salida (4) para los gases resultantes. Finalmente puede preverse con este dispositivo también una calefacción de gas (7) adicional. En el punto más bajo del tubo de reacción puede preverse un dispositivo (13) para la separación de residuos sólidos.

El gas inerte, por ejemplo nitrógeno, se aporta a través de las conducciones (8) y eventualmente, pasando por el calentador (9). La cantidad de agua necesaria se añade por la conducción (10). Por la conducción (11) alcanzan entonces el gas inerte y el vapor el horno. Al mismo tiempo se introduce en la conducción (11) el óxido que procede de los recipientes de reserva o de los separadores (12), que están dispuestos a continuación de la instalación de producción de los óxidos, lo que puede efectuarse bien a través de compuertas de ruedas de aspas, bien por gravedad. Además se introduce en la conducción (11) el correspondiente agente de tratamiento, con ayuda de una corriente de gas inerte. La mezcla resultante asciende en una suspensión turbulenta dentro de la parte tubular del horno (1). Allí tiene lugar todas las reacciones bajo la influencia de las altas temperaturas. Desde la zona de tranquilización (2) llega el óxido tratado a la salida (3). De modo ventajoso puede estar dispuesto encima de la zona de tranquilización todavía un ciclón. Por supuesto, el espacio de reacción no tiene que tener precisamente la forma cilíndrica. También son posibles otras formas,



por ejemplo la conica. Es conveniente que el espacio de reaccion esté aislado contra las pérdidas de calor por radiación. Para la calefacción interior se ha comprobado la eficacia de cierto modo de realización, que es el que se ha representado en la figura 2. Se trata de elementos de calefacción (6) en forma de barras respectivamente tubos, preferentemente calentados por corriente eléctrica, que están dispuestos en el interior del horno en forma de tubo aproximadamente perpendiculares a su eje longitudinal. Convenientemente se instalan estos elementos de calefacción de tal manera, que los ejes longitudinales de cada pareja sucesiva formen entre sí ángulos de 60°.

Por la patente de los EE. UU. 2.993.809 se conoce el tratamiento de óxidos en alta dispersión con silanos que se hallen en estado de vapor, para hidrofobizar aquellos. Pero en este procedimiento ya conocido se actua de tal modo, que los elementos hidrofobizadores se añadan en presencia de vapor de agua y de oxígeno a temperaturas inferiores a 500°C, inmediatamente después de haberse formado los óxidos a partir de los haluros, es decir se suministran en la propia salida del quelador. Por esta razón hay que cuidar de que no esté presente oxígeno excedente. Por lo tanto debe llevarse a cabo la combustión en un espacio cerrado y en lugar de aire secundario debiera emplearse un gas inerte. Pero en este caso la cantidad de gas inerte seria aproximadamente 30 veces mayor que en el procedimiento según el invento. Además, en este procedimiento ya conocido la hidrofobización tiene lugar en presencia del hidruro de halógeno liberado durante la formación del óxi-



do, con lo que aquél está presente en concentraciones muy elevadas. Los productos que se pueden obtener tienen por lo tanto un valor pH que no excede de 2,0. Además, no existe la posibilidad de controlar la temperatura en el espacio de reacción. Falta toda posibilidad de poder refrigerar. El excedente de agua que se necesita para la hidrólisis con llama limita el poder influir en el sentido de lograr dimensiones de partícula adecuadas. Puesto que además la reacción tiene lugar sin control, tampoco se puede influir en modo alguno sobre el tiempo de estadía de la reacción de hidrofobizado, con lo que resulta un rendimiento malo. Este procedimiento no puede ser realizado en escala industrial.

Ejemplo 1

15 En un dispositivo que se corresponde con el representado en la figura 1 y que tiene un volumen del lecho de corriente de 100 l. se suministran, con un gas de carga, por hora 4,5 kg de ácido silícico altamente disperso con un pH de 1,8, conjuntamente con 6 m³/hora de nitrógeno y 200 g/hora de vapor de agua. El gas de carga consiste en nitrógeno y se introduce en una cantidad horaria de 1 m³. Se mezcla con 720 g/m³ de dimetildiclorosilano. Por medio de una calefacción interior eléctrica se mantiene, en el interior del horno una temperatura entre 400° y 500° C. La velocidad de corriente de la suspensión turbulenta es de 7 a 8 cm/seg; el tiempo de estadía total de 18 a 20 minutos. A la salida del horno el ácido silícico tiene un pH de 3,8. En relación al material de partida el producto ha variado sólo poco. La superficie B E T asciende a 310 m²/g, la densidad aparente a 30 g/l y la densidad aparente después de vibrado a 22,3 g/l. El producto tiene poca ten-



dencia a la aglomeración.

Ejemplo 2

Acido silícico obtenido por hidrolisis de llama a partir de SiF_4 se desacidifica en un lecho turbulento a aproximadamente 800°C según el procedimiento de la patente española 276.401. En un segundo lecho turbulento dispuesto en cascada detrás de la instalación de desacidificación se transforma este ácido silícico con dimetildiclorosilano, tal como se describio en el ejemplo primero. El producto tenia las características siguientes:

Densidad aparente:	32 g/l
Id. después de vibrado:	23,5 g/l
pH:	3,7

15

Ejemplo 3

Acido silícico de alta dispersión con un valor pH de 4,0 es tratado, tal como se describió en el ejemplo 1, en un lecho de corriente calentado a aproximadamente 200°C con aproximadamente $7 \text{ m}^3/\text{hora}$ de nitrógeno con una velocidad de corriente de aproximadamente 3 a 5 cm/seg. con una disolución al 10 % de hidróxido potásico en alcohol. La lejía potásica se introduce con ayuda de una tobera de pulverización a $0,8 \text{ m}^3/\text{hora}$ en el nitrógeno de inyección. El producto obtenido tiene un valor pH de 8,3; su contenido en potasio asciende a 1,03 %, su pérdida por calcinación a 1,03 % y su superficie a $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Este producto forma un gel en agua si se añaden una cantidad de 8,6 g a 100 ml. Para el producto sin tratar se necesitaban 15,4 g. En butanol, por ejemplo, una cantidad de 5,8 g/100 ml da formación de gel, mientras que del pro-

30



ducto sin tratar se necesita para esto aproximadamente 19,7 g. En tetracloruro de carbono se necesitan del producto tratado 5,6 g y del sin tratar 6,2 g.

Ejemplo 4

5

Se procede como se describió para el ejemplo 1, pero la temperatura del lecho de corriente se encuentra entre 600° y 800° C y por hora se suministran de 6 a 8 m³ de nitrógeno de inyección, 1 kg de agua, 4 kg de ácido silícico en alta dispersión y 400 g de tetracloruro de silicio, que constituyen un 10 % en peso. La velocidad de corriente asciende a de 4 a 8 cm/seg y la estadía total, a de 2 a 5 minutos. En este tiempo tiene lugar no solo una reticulación sino también una desacidificación del producto. Este tiene un valor pH de aproximadamente 4,0 y se caracteriza por una aglomeración especialmente estable.

15

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 30 de marzo de 1962, con el número D 38.532 IVa/12g se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

N O T A

25

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 siguientes:

30

1ª. - Procedimiento para el tratamiento superficial de óxidos, mezclas de óxidos y óxidos mixtos de metales y (o) metaloides en estado de alta dispersión, que se han obtenido por la descom



posición termica de compuestos volatiles de estos metales, respectivamente metaloides, en estado de vapor en presencia de gases o vapores que tengan efecto de hidrólisis y (u) oxidante, por transformación de sus grupos OH libres en la superficie o que hayan sido liberados, con materias (A) que sean adecuadas para la transformación con grupos hidroxilo, durante el cual se tienen los óxidos en suspensión turbulenta, caracterizado por los hechos de que se mezclan en ausencia de oxígeno lo más homogeneamente posible los óxidos mezclas de óxidos u óxidos mixtos con la materia (A) - en caso necesario, después de que hayan sido liberados lo más ampliamente posible de halogenos, hidruros de halógenos y agua fijada por adsorción -, de que la mezcla es alimentada de manera continua en el espacio de tratamiento conjuntamente con pequeñas cantidades de vapor de agua y, en su caso, con un gas inerte, de que en este espacio son calentadas las particulas sólidas del lecho de turbulencia sí formado a temperaturas desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 800°C, preferentemente entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 600°C, de que se separan los productos de reacción sólidos de los gaseosos y de que en caso necesario se vuelven a desacidificar y se secan los productos sólidos, para lo cual es conveniente evitar un contacto con oxígeno antes de que se haya refrigerado por debajo de aproximadamente 200°C.

28.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplear como materia (A) álcali alcoholico o tetracloruro de silicio o preferentemente un halogeno silano alquilico o arilico o mixto alquilico-arilico o un éster correspondiente.

285322



3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por llevarse a cabo el tratamiento en corriente común.

5 4º.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por realizarse el tratamiento en un espacio de tratamiento que está dimensionado de tal manera que la suspensión turbulenta se desplace de manera continua hacia arriba y salga fluyendo continuamente de la parte superior de ese espacio, preferentemente después de pasar por una zona de 10 tranquilización, mientras que se retiran igualmente los gases resultantes de la parte superior de ese espacio.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4 caracterizado por realizarse el tratamiento en un lecho de corriente o de turbulencia con calefacción interior.

15 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por aportarse el calor necesario parcialmente en forma de vapor de agua y (o) de un gas inerte caliente.

20 7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por producirse el vapor de agua requerido para el tratamiento y el calor necesario completa o parcialmente por quemar una o varias llamas de gas detonante.

25 8º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado por utilizarse el vapor de agua y (o) el gas inerte simultáneamente para el transporte neumático de los componentes de reacción.

9º. - Un procedimiento para el tratamiento superficial de óxidos, mezclas de óxidos y óxidos mixtos de metales y (o) metaloides, en estado de alta dispersión.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

285322



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

Madrid, 30 MAY. 1963

P. A.

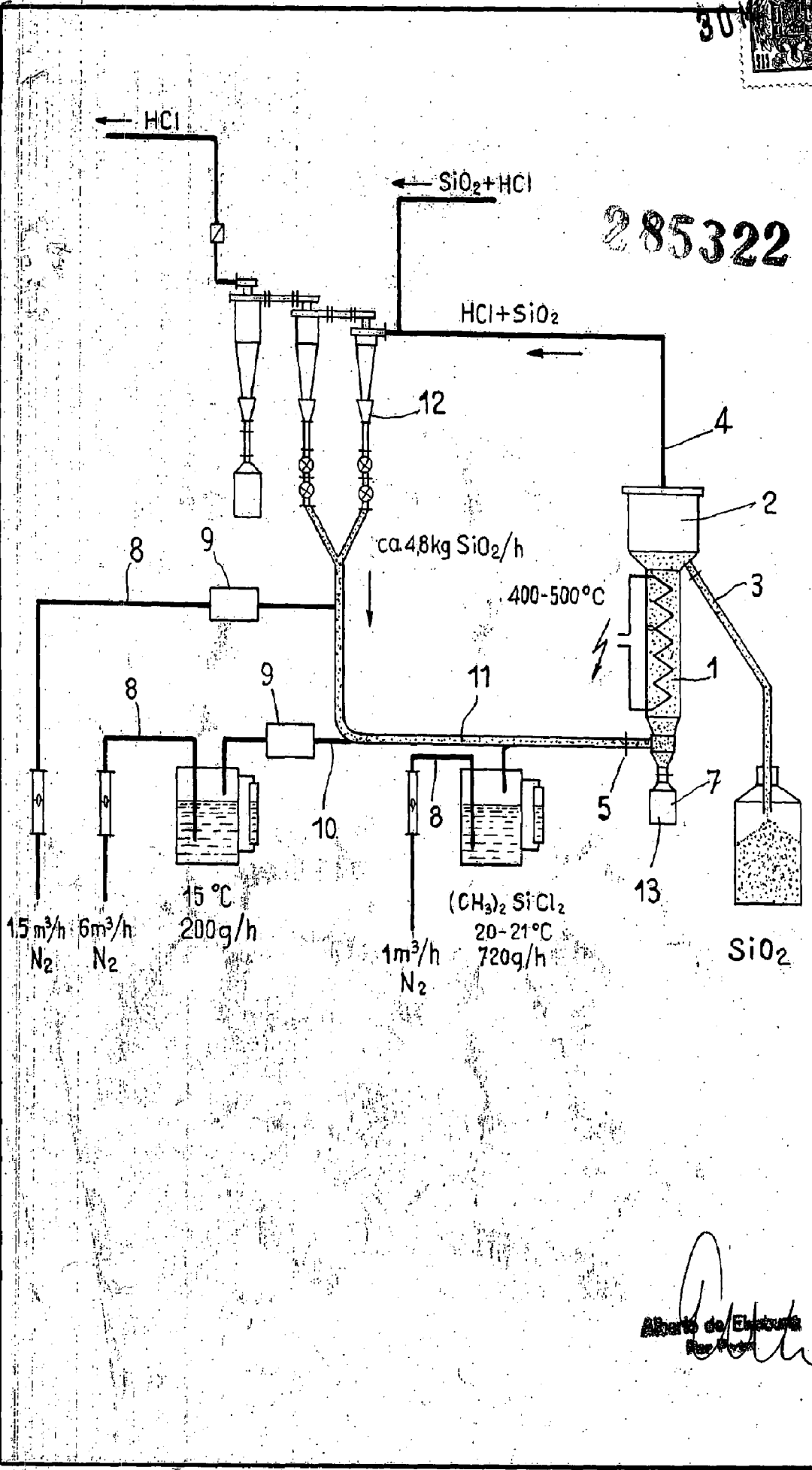
Alberto de Euzkadi
Car. P. A.
Alberto

285322



30

285322



Albert de Eusebio
Patent