

16 ABR. 1963



P.- 24.205

US 176927

285517

285517

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 27 de febrero de 1963, con el núm. 285.517

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO SILICICO
FINAMENTE DIVIDIDO"

=====

El invento se refiere a un procedimiento para la obtención de dióxido de silicio finamente distribuido, mediante reacción de soluciones de silicato alcalino con soluciones ácidas, mediante la adición simultánea de la solución de silicato alcalino y la solución ácida, que se incorpora en una solución alcalina acuosa preparada previamente.

Para la obtención del ácido silícico finamente distribuido, se han dado a conocer toda una serie de procedimientos, en los que un ácido mineral se agrega a una

285517



solución de silicato alcalino preparada previamente, en presencia de sales neutras de ácidos fuertes y bases fuertes, tales como, por ejemplo, cloruro sódico o sulfato sódico. Para ello se procede, por ejemplo, incorporando a la solución preparada previamente, determinadas concentraciones mínimas de sales y llevando a cabo la precipitación de tal modo, que la proporción de la concentración inicial de sales y la concentración final de sales, oscile entre 1 : 1,5 ó 1 : 5,0. De acuerdo con otro procedimiento se emplea, en calidad de solución preparada previamente, una solución de electrolitos indiferentes, en la que se introducen al mismo tiempo, pero en lugares distintos, los dos componentes de la reacción. Al mismo tiempo deben ascender las cantidades de electrolito al comienzo de la precipitación, por lo menos a 1 % del total de la mezcla de la reacción, y durante la precipitación, al menos a 5 %. Siempre que la precipitación se gobierne de tal modo, que el agua incorporada con los participantes de la reacción no provoque una variación de la concentración con relación al electrolito adicional en la mezcla de la reacción, se puede volver a utilizar la solución de la reacción, después de separado el ácido silícico formado, para nuevas reacciones en un procedimiento continuo.

Es conocido ya también, el regular, para la fabricación de materias de carga de ácido silícico con determinadas superficies específicas de partícula regulables, la velocidad de adición del ácido en función de la temperatura, de la concentración del silicato alcalino y de la concentración del electrolito de la solución de partida, todo ello de una manera bien determinada, y llevar a cabo

285517



la precipitación hasta un valor pH de aproximadamente 5.

Al mismo tiempo puede ascender la temperatura de la reacción hasta 90° C. Para la estabilización de tales productos del ácido silícico, se ha propuesto un tratamiento térmico a temperaturas de 120 a 140° C, o bien otro tratamiento ácido, agregando sulfato de aluminio. A este respecto se puede proseguir el tratamiento ácido ulterior, hasta que el contenido de Na₂O en el ácido silícico ha descendido hasta menos de 1 %. Un procedimiento para la obtención de un gel de ácido silícico a base de gérmenes del crecimiento, se realiza calentando a aproximadamente 60° C una sol reposada del ácido silícico, a efectos de obtener gérmenes de hidrato de ácido silícico de elevado peso molecular, después de lo cual se mezcla esta solución de gérmenes con la suspensión acuosa de una solución de ácido silícico, precipitada desde una solución de silicato alcalino con un ácido mineral a un valor pH de 8 a 10,7.

Muchos de estos procedimientos, sobre todo el citado en último lugar, son complicados y no ofrecen una garantía absoluta para una precipitación uniforme de las partículas de material de carga en cuanto a su tamaño y constitución de superficie. Tampoco la forma de trabajo continuo descrita puede aplicarse siempre con resultado satisfactorio, puesto que el trasiego constante del filtrado que contiene electrolito y partículas ya precipitadas que son arrastradas, provoca un envejecimiento prematuro del precipitado fresco, influyendo con ello desfavorablemente sobre la textura de las partículas precipitadas.

Se ha descubierto ahora que, de manera sencilla, se puede obtener en un sólo proceso de precipitación, un

285517



dióxido de silicio muy activo y distribuido de manera ex-
traordinariamente fina, que sea suficientemente estable e
insensible al envejecimiento, si la precipitación de la
solución de silicato alcalino con una solución ácida, se
5 lleva a cabo en función del comportamiento de viscosidad
del medio de la reacción. En el procedimiento de acuerdo
con el invento, se incorporan la solución de silicato alca-
lino y la solución ácida al mismo tiempo en una solución
alcalina acuosa, preparada previamente, y manteniéndose
10 la viscosidad del medio reactivo, de acuerdo con el inven-
to, uniformemente baja durante un tiempo de por lo menos
30 % de la duración total de la precipitación; la adición
de los participantes de la reacción al medio de reacción,
no se da por terminada hasta que la viscosidad, después
15 de pasar por un máximo, haya descendido a un valor que sea
menos de 100 % sobre la viscosidad inicial.

El curso temporal de la viscosidad en el medio de
reacción durante la precipitación, ha sido representado
esquemáticamente en la fig. 1. En dicha figura se ha re-
20 gistrado la viscosidad en función del tiempo. El curso de
la curva demuestra, que la viscosidad no varía práctica-
mente desde el comienzo de la adición del silicato alca-
lino y del ácido, es decir, a partir del tiempo cero (pun-
to A), hasta el minuto 33 del proceso de precipitación
25 (punto B). Comienza entonces un ascenso pronunciado, que
conduce hasta un máximo en aproximadamente 11,5 divisio-
nes de la escala (punto C). La viscosidad se mantiene al
mismo nivel durante un breve tiempo, a saber, de aproxi-
madamente 10 minutos, mientras precipita el dióxido de
30 silicio.

285517



A partir del punto D, o sea, aproximadamente 60 minutos después de comenzar la adición, disminuye la viscosidad, por lo pronto rápidamente y después más lentamente, alcanzando en el minuto 96 un valor de 3,8 divisiones de la escala y que, por lo tanto, es menos de 100 % superior al de la viscosidad inicial. En el punto E se da por terminada la adición de las soluciones reactivas. El tiempo de 39 minutos correspondiente al trayecto A - B, es de 44,4 % de la duración total de la precipitación, que es de 96 minutos.

De acuerdo con una forma de realización preferente del invento, se mantiene en el medio reactivo, durante la precipitación, una temperatura superior a 50° C, preferentemente de entre 80 y 90° C, mientras que el valor pH se ajusta entre 10 y 12 preferentemente a alrededor de 10.

En general no debiera la concentración del silicato de metal alcalino existente en la solución previa, sobrepasar aproximadamente de 25 g SiO₂/l. Convenientemente se eligen cantidades que oscilen entre aproximadamente 5 y 10 g de SiO₂/l. Por otra parte debiera contener el silicato de metal alcalino que se agrega a la solución, un exceso de 50 g/l, preferentemente de 60 a 250 g/l de SiO₂. Normalmente se prosigue agregando solución de silicato, hasta que la solución previa contenga por lo menos alrededor de 50 g de SiO₂/l. Por lo general no se deben sobrepasar cantidades superiores a 150 g de SiO₂.

Preferentemente se agrega al mismo tiempo el ácido en cantidades tales, que el valor pH, durante la mayor parte de la reacción, oscile sustancialmente entre alrededor de 10 y 12.

Para conseguir resultados óptimos, hay que cuidar de

285517



que la solución inicial del silicato de metal alcalino, esté prácticamente exenta de gérmenes de crecimiento. Ello significa, que el reactor tiene que mantenerse correspondientemente limpio.

5 Para mejorar la estabilidad del producto, se puede, a continuación de la precipitación, ajustar el valor pH a aproximadamente 7 mediante una nueva adición de ácido. Agregando todavía más ácido concentrado, se puede ajustar un valor pH inferior a 5, por ejemplo, de aproximadamente 2,5.
10 Seguidamente se separa el dióxido de silicio del líquido.

 Por el procedimiento de acuerdo con el invento se obtiene un dióxido de silicio puro, con un tamaño de partícula de entre 0,01 y 0,03 micras y con una superficie específica superior a 200 m²/g, especialmente de entre 240 y
15 360 m²/g, medida por el método BET. Mediante un tratamiento térmico puede reducirse la superficie específica hasta, por ejemplo, 100 a 150 m²/g. Los productos, una vez secados y molidos, pueden dispersarse fácilmente y bien distribuidos en elastómeros. Los vulcanizados de caucho natural o sintético,
20 que se refuerzan con las materias de carga obtenidas de acuerdo con el invento, poseen, como consecuencia de la distribución finísima de las partículas de la materia de carga, una gran transparencia y se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas.

25 Ejemplo:

 Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, se disponen previamente en un recipiente de 80 l. de capacidad, 11,5 l. de agua de 80° C, que se mezclan con una solución diluida de silicato sódico, hasta conseguirse un valor pH de 10. Seguidamente se incorpora a esta
30

285517



solución previa a una temperatura de 86° C y en el trans-
curso de 100 minutos, al mismo tiempo una solución de si-
licato sódico de un peso específico de 1,063 y una solu-
ción de ácido sulfúrico con 90 g de H₂SO₄/l. La velocidad
5 de la adición del ácido es de aproximadamente 1/3 a 1/4
de la de la solución de silicato alcalino. Se mantiene un
valor pH que oscile entre aproximadamente 10 y 11,5. La
adición dura alrededor de 100 minutos. La viscosidad au-
menta con ello desde 2,2 unidades a 11,5 unidades. Después
10 de alcanzarse el punto G, desciende a 3,8 unidades. La
adición del ácido y del silicato sódico se prosigue duran-
te un tiempo de aproximadamente 100 minutos, manteniendo
la gama pH citada. La solución de precipitado contiene
aproximadamente 50 g de SiO₂/l. Seguidamente se acidula
15 hasta un valor pH de 7 y a continuación, hasta un valor
pH de 2,5. El dióxido de silicio obtenido después de se-
parar el agua y desecado, está distribuido de manera ex-
traordinariamente fina y posee una superficie específica
de partículas de aproximadamente 250 m²/g, siendo el ta-
20 maño de las partículas de una gama de 0,01 a 0,03 micras.

En lugar del ácido sulfúrico, se puede realizar la
precipitación también empleando otras materias de reac-
ción ácida. Ejemplos de éstas son el dióxido de carbono,
el ácido clorhídrico y el cloruro de amonio.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en



285517

Estados Unidos de América, el día 2 de marzo de 1962, bajo el núm. 176.927, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento para la obtención de ácido silícico finamente dividido, mediante reacción de una solución de silicato alcalino y una solución de ácido, incorporándose la solución de silicato alcalino y la solución de ácido al mismo tiempo en una solución acuosa alcalina preparada previamente, caracterizado porque la viscosidad del medio de reacción se mantiene uniformemente baja en un espacio de tiempo de por lo menos 30 % de la duración total de la precipitación, no dándose por terminada la adición de los participantes de la reacción, hasta que la viscosidad, después de pasar por un máximo, ha descendido a un valor que sea menos de 100 % superior a la viscosidad inicial.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque durante la precipitación se mantiene la temperatura en el medio reactivo entre 80 y 90° C, y el valor pH, entre alrededor de 10 y 12, preferentemente en aproximadamente 10.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque a continuación de la

285517¹⁶



precipitación, se ajusta la suspensión a un valor pH de aproximadamente 7, mediante una nueva adición de ácido.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por proseguirse la adición de ácido después de terminada la precipitación, hasta que la suspensión del precipitado posee un valor pH de aproximadamente 2,5.

5.- Un procedimiento para la preparación de ácido silícico finamente dividido.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 06 ABR. 1963

H. A.

Alberto de Eizaburu
Cm. P. 102

A. F. A.

