

P - 31.775

R. 54117

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 6 de abril de 1.966, con el n° 325.237

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de J. M. HUBER CORPORATION, entidad norteamer-
cana, establecida en Locust, Nueva Jersey, Estados Unidos
de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR SILICATOS METÁLICOS FINA-
MENTE DIVIDIDOS"

Este invento se refiere a un procedimiento para for-
mar nuevos productos de reacción de materiales silíceos
reactivos compuestos metálicos básicos divalentes y a los
productos así formados.

5

Los nuevos productos de reacción, que resultan del
procedimiento de este invento, son materiales pigmentarios
finamente divididos que consisten predominantemente en una
composición metalo-silíceas y se caracterizan por tamaños de
particular en el intervalo de 0,025 a 5 micras de diámetro.

BAD ORIGINAL

Estos pigmentos son generalmente blancos, pero según los materiales de partida, no están limitados a este color.

Estos productos de reacción pueden usarse en una serie de aplicaciones tales como rellenos para papel y para compuestos de caucho, acondicionadores para materiales pulverulentos que incluyen sal común, purificadores químicos, compuestos fosforescentes, materiales cerámicos, catalizadores, agentes bloqueantes y estabilizadores a la luz para plásticos, en pinturas y otros recubrimientos protectores, como extendedores para pigmentos de imprimación, tales como TiO_2 en papel, pinturas, compuestos de caucho y plásticos.

A causa de la importante demanda comercial de pigmentos inorgánicos finamente divididos, tales como silicatos metálicos, se han desarrollado muchos procedimientos de técnicas anteriores para su producción; por ejemplo, este tipo de pigmento se produce por reacciones químicas en la fase de vapor, métodos de precipitación química, métodos de sublimación y reacciones de fusión en fase sólida a temperatura elevada. Estos métodos, en el mejor de los casos, no son completamente satisfactorios, por su elevado costo e por dar productos de inferior calidad. Sin embargo, debido a la demanda de tales pigmentos, estos métodos para producirlos, se han utilizado pese a su deficiencia.

Se ha descubierto un método nuevo conveniente y económico para producir productos de silicatos metálicos. El método generalmente consiste en suspender en las proporciones molares deseadas, un grupo particular de materiales reactivos silíceos y un compuesto metálico básico divalente y calentar la suspensión durante un tiempo suficiente hasta completar la reacción.

Es un objeto de este invento, crear un nuevo procedimiento económico para producir pigmentos de silicatos metálicos.

Otro objeto de este invento es formar nuevos pigmentos de silicatos metálicos.

Otros objetos y ventajas de este invento serán evidentes a partir de la siguiente memoria descriptiva.

Por medio del nuevo procedimiento de este invento, es posible hacer reaccionar óxidos o hidróxidos metálicos bivalentes, así como también mezclas de diferentes óxidos o hidróxidos metálicos básicos divalentes con sílice reactiva en una proporción molar deseada de óxido metálico respecto a sílice a temperaturas elevadas durante un tiempo suficiente para completar la reacción para obtener así los silicatos metálicos. Los distintos óxidos e hidróxidos metálicos utilizados, requieren tiempos diferentes para completar la producción del correspondiente silicato metálico. Por ejemplo, una suspensión de óxido cálcico y sílice reactiva, reacciona lentamente a la temperatura ambiente, pero puede hacerse reaccionar completamente calentando la suspensión reaccionante a 100°C. Aproximadamente durante una hora. Por otra parte, una suspensión reaccionante de óxido de zinc y sílice reactiva, requiere un calentamiento prolongado a 100°C. aproximadamente durante 3 horas para completar la reacción. A la presión atmosférica, el tiempo normalmente requerido para completar la reacción varía entre 1 y 3 horas. Es posible acortar el tiempo de reacción calentando a presión. Por ejemplo, una suspensión de reacción de óxido de zinc y sílice reactiva, requiere hervir a presión de 8,4 a 9,8 kg/cm² normales durante menos de 4 horas, para completar la reac-

ción. Una suspensión de reacción de óxido de plomo y sílice reactiva que normalmente requiere 2-4 horas de calentamiento a 100°C. Aproximadamente a la presión atmosférica, para completar la reacción, puede hacerse reaccionar completamente en una hora, dividiendo a una presión de 8,4 a 1,3 kg/cm² atmosféricas.

Muchos materiales que contienen sílice finamente dividida, no son apropiados para usarlos en las condiciones del procedimiento. La sílice debe ser una sílice reactiva finamente dividida, tal como las que se dan a conocer en la serie de solicitudes de los Estados Unidos n°144.163 presentada el 10 de Octubre de 1.961 y la serie n° 149.964 presentada el 3 de Noviembre de 1.961. Estos materiales silíceos se preparan haciendo reaccionar ácidos minerales fuertes con arcilla calcinada o no calcinada en condiciones cuidadosamente controladas.

Los materiales reactivos que contienen sílice, dados a conocer en la serie de solicitudes de los Estados Unidos n° 144.163 y 149.964 son partículas discretas finamente divididas que tienen forma laminar (semejante a hoja u óxido), con una gran relación de anchura a espesor, o delgadas. Por análisis, estos materiales reactivos de sílice, contienen hasta 85% de SiO₂ aproximadamente, con una cantidad no superior a 15% de otros óxidos y por lo menos un 5% de agua combinada. Los materiales reactivos silíceos, se caracterizan además por tener sus áreas totales superficiales constituidas por hasta un 90% de porosidad apreciable en las partículas elementales. El área superficial BET de estos materiales silíceos reactivos laminares, está generalmente en el intervalo de 40 a 130 metros cuadrados por gramo en el

caso de los materiales producidos a partir de arcilla de caolín no calcinada y en el intervalo de 300 a 500 metros cuadrados por gramo en el caso de los materiales producidos a partir de arcilla de caolín calcinada. El método para determinar el área superficial BET, es el bien conocido método de Brunauer, Emmett, y Teller. "BET Multilayer Adsorption Theory", Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 309 (1.938).

Los materiales reactivos silíceos se caracterizan además estructuralmente, por tener los átomos de silicio, hidrógeno y oxígeno, unidos en una disposición laminar ordenada que da a las partículas individuales su forma laminar característica y que crea los grupos reactivos de silanol (SiOH) en sus superficies, en una concentración de por lo menos 1,0 micromol por metro cuadrado de su área plana o área superficial que forma la partícula.

Se cree que la presencia de estos grupos reactivos de silanol da por resultado la capacidad de estos materiales silíceos reactivos laminares para reaccionar con los óxidos e hidróxidos de metales básicos divalentes, para formar silicatos metálicos finamente divididos según este invento.

Los compuestos encontrados que son particularmente útiles en el procedimiento de este invento, son los de los metales que se encuentran en los grupos II-A, II-B y IV-A de la Tabla periódica de los elementos; por ejemplo, CaO , MgO , ZnO , Ba(OH)_2 y PbO , así como también las mezclas de algunos de estos elementos que se encuentran en la naturaleza, por ejemplo, cal dolomítica.

Aunque es posible hacer reaccionar los materiales silíceos laminares con el compuesto metálico divalente en una

relación molar apropiada, tal como un mol de óxido metálico por 10 ó más moles de sílice, o hasta 10 moles de óxido metálico aproximadamente por mol de sílice, se ha encontrado más conveniente llevar a cabo el procedimiento cuando la relación molar de óxido metálico respecto a sílice, es de 1 a 4 aproximadamente a 4 a 1 aproximadamente. Los productos dentro de este intervalo, se consideran tengan las propiedades más convenientes.

Los productos de este invento se caracterizan además por ser polvos finamente divididos de naturaleza pigmentaria siendo por lo menos de 60% al 100% del área superficial BET de cada partícula, una superficie plana y atribuyéndose el resto al le hay a los poros. Las áreas superficiales BET de los productos, son independientes de los materiales de partida y varían de 5 metros cuadrados por gramo aproximadamente a 500 metros cuadrados por gramo aproximadamente. Los tamaños de partícula de los productos, varían de 0,025 micras a 5 micras de diámetro. La morfología de estos productos depende y es similar al reaccionante sílice laminar. La composición química de los productos depende del contenido residual de óxido metálico, generalmente hasta 15% de Al_2O_3 aproximadamente, de la sílice laminar y de los reaccionantes metálicos utilizados como material de partida. Las composiciones predominantes formadas siguiendo los métodos de este invento, son silicatos metálicos. Los estudios de difracción con Rayos X, indican que estos productos son nuevos y son normalmente cristalinos; sin embargo, el producto de silicato magnésico parece ser amorfo.

El grado de cristalinidad y el tamaño de los cristales de los productos de reacción, depende hasta cierto punto de

lo largo del tiempo de reacción y de la pureza de la sílice reactiva laminar. Una comparación de las áreas superficiales BET de los productos y una escala seca de los reaccionantes, indica si ha tenido o no lugar una reacción.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no intentan limitar el alcance del invento.

Ejemplo I

Se preparó una suspensión de 47 gramos de sílice reactiva producida según el ejemplo A de la serie nº 144.160, en 1.275 gramos de agua con 170 gramos de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y se calentó a 100°C . Esta temperatura se mantuvo durante dos horas. La mezcla de reacción se enfrió y el producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de BaO combinado con un mol de SiO_2 y que tenía un área superficial BET de $6,1 \text{ m}^2/\text{gr}$. con porosidad no medible.

EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, excepto que el tiempo de reacción se prolongó a cuatro horas. El producto recuperado fue similar al del Ejemplo I, pero tenía una porosidad de $14,5$ y un área superficial BET, de $6,1 \text{ m}^2/\text{gr}$.

EJEMPLO III

Se repitió el procedimiento del Ejemplo I, utilizando

59,3 gramos de sílice reactiva y 165,7 gramos de suspensión de óxido de plomo en 1.275 gramos de agua, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta 4 horas. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de PbO combinado con un mol de SiO_2 y que tenía un área superficial BET de $14,6 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de la cual es porosidad el 9%.

EJEMPLO IV

10 Se suspendieron 78 gramos del producto del Ejemplo 3 de la serie nº 144.168, en 1.275 gramos de agua con 147 gramos de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y se calentó a 100°C. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas. A continuación la mezcla de reacción se enfrió y el producto se recuperó por filtración y se secó. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de BaO combinado con dos moles de SiO_2 y que tenía un área superficial BET de $17 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de la cual es porosidad el 11%.

EJEMPLO V

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo IV, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta 4 horas. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de BaO combinado con dos moles de SiO_2 y que tenía un área superficial BET media de $22 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de la cual es porosidad el 21,5%.

EJEMPLO VI

30 Se siguió el procedimiento del Ejemplo IV, utilizando

una suspensión de 94 gramos de sílice reactiva y 131 gramos de PbO en 1.275 gramos de agua. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido, que contenía un mol de PbO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 21,2 m²/gr. de la cual es porosidad el 14%.

EJEMPLO VII

Se siguió el procedimiento del Ejemplo VI, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta cuatro horas. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de PbO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET media de 22,15 m²/gr. de la cual es porosidad un promedio de 11,5%.

EJEMPLO VIII

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos I hasta VII, reemplazando la sílice reactiva con una cantidad equimolar de la sílice reactiva laminar producida en el Ejemplo A de la serie n° 149.364. En cada caso se produjo un polvo blanco dividido.

EJEMPLO IX

Se preparó una suspensión de 195 gramos de la sílice reactiva producida según el Ejemplo B, de la serie n° 144.163 en dos litros de agua y se añadieron 105 gramos de HgO. La mezcla de reacción se calentó a 100° C. y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de HgO combinado con un mol de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 425,2

m²/gr. de la cual se porosa el 32%.

EJEMPLO X

5 Se repitió el procedimiento del Ejemplo IX, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta cuatro horas. El producto fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de MgO que había reaccionado con un mol de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 433,6 m²/gr. de la cual se porosa el 36%.

10

EJEMPLO XI

15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo II, utilizando 237 gramos de sílice reactiva y 63 gramos de MgO. El producto resultante fue un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de MgO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 344,3 m²/gr de la cual se porosa el 18%.

20

EJEMPLO XII

20 Se siguió el procedimiento del Ejemplo II, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta cuatro horas. El producto fue similar pero el área superficial BET se aumentó a 364,3 m²/gr.

25

EJEMPLO XIII

25 Se suspendieron 207 gramos de la sílice reactiva producida según el Ejemplo C de la serie en 144,268 en dos litros de agua y se añadieron 105,6 gramos de SnO. La suspensión de reacción se calentó a 100°C. y la temperatura se mantuvo durante 8 horas. La mezcla de reacción se filtró y el preci-

30

pitado se recuperó y secó. El producto fué un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de ZnO combinado con dos moles de SiO_2 y que tenía un área superficial BET de $54,7 \text{ m}^2/\text{gr.}$ de la cual es porosidad el 9%.

5

EJEMPLO XIV

Se suspendieron 134 gramos del producto silíceo del Ejemplo B de la serie nº 144.168 en 400 ml. de agua añadiéndose 100,5 gramos de cal. La mezcla reaccionante se calentó a 100°C. y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de CaO combinado con un mol de SiO_2 .

15

EJEMPLO XV

Se siguió el procedimiento del Ejemplo XIV, utilizando 54,25 gramos de cal. El producto era polvo blanco finamente dividido, que contenía un mol de CaO combinado con dos moles de SiO_2 .

20

EJEMPLO XVI

Se preparó una suspensión con 163 kg. del producto del Ejemplo A, de la serie nº 144.168 en 127 kg. de agua y se añadieron 63 kg. de cal dolomítica (una mezcla equimolar de CaO y MgO). La mezcla reaccionante se calentó a 100°C. y esta temperatura se mantuvo durante cuatro horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un total de un mol de CaO.MgO combinado con dos moles de SiO_2 y que tenía un área superficial BET de $194,2 \text{ m}^2/\text{gr}$ con porosidad no me-

30

dible.

Aunque se utilizó en este ejemplo una mezcla natural de óxidos de calcio y magnesio, puede usarse una mezcla artificial con iguales resultados.

5

EJEMPLO XVII

El procedimiento de los ejemplos IX a XVI, se repitió reemplazando el material silíceo utilizado con una cantidad equivar del producto del Ejemplo 6 de la serie n° 149.964, en el cual la arcilla de caolín utilizada se calcinó a 800°C. durante dos horas. En cada caso se obtuvo un polvo blanco finamente dividido que correspondía a los productos de los ejemplos IX a XVI.

15

EJEMPLO XVIII

Se preparó una suspensión con 177 gramos del material silíceo producido a partir de la arcilla de caolín calcinada a 800°C. durante dos horas, como se describió en el Ejemplo 6 de la serie n° 149.964, agitando en 1.131 moles de agua en un vaso de tres litros equipado con un agitador. Se añadieron 51 gramos de MgO y la mezcla se calentó a 100°C. manteniéndose esta temperatura durante cuatro horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto pesó 212,7 gramos y era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de MgO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 452,5 m²/gr.

25

EJEMPLO XIX

30

Se preparó una suspensión con 1.135 gramos de la sí-

lice reactiva producida según el ejemplo C de la serie nº 144.160 y 536 gramos de óxido de zinc en agua suficiente para hacer una suspensión que contenía 15% de sólidos. La mezcla de reacción se hirvió a 172°C. a presión de 8,40 kg/cm² manométricas durante una hora. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de óxido de zinc combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 47,9 m²/gr.

10

EJEMPLO XII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo XIX, excepto que el tiempo de reacción se prolongó hasta cuatro horas. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de óxido de zinc combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 51,5 m²/gr.

15

EJEMPLO XXI

Se preparó una suspensión con 497 gramos de la sílice reactiva producida según el ejemplo C, de la serie nº 144.160 y 692 gramos de PbO en suficiente agua para hacer una suspensión que contenía 15% de sólidos. La mezcla reaccionante se hirvió a 175°C. a una presión de 9,10 kg/cm² manométricas durante 0,5 horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de PbO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 8,2 m²/gr.

25

EJEMPLO XXII

Se repitió el procedimiento del Ejemplo XII, excepto

30

que el tiempo de reacción se prolongó hasta dos horas. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de PbO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 0,1 m²/gr.

5

EJEMPLO XIII

Se preparó una suspensión con 675 gramos de la sílice reactiva producida según el Ejemplo 6 de la serie n.º 144.168 y 1.300 gramos de Ba(OH)₂·8H₂O en suficiente agua para hacer una suspensión que contenía 15% de sólidos. La mezcla reaccionante se hirvió a 172°C. a una presión de 0,40 kg/cm² manométricas durante dos horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de BaO combinado con dos moles de SiO₂ y que tenía un área superficial BET de 0,9 m²/gr.

10

15

EJEMPLO XIV

Se preparó una suspensión con 1.125 gramos de la sílice reactiva producida según el Ejemplo 6 de la serie n.º 144.168 y 296 gramos de HgO en agua suficiente para hacer una suspensión que contenía 15% de sólidos. La mezcla reaccionante se hirvió a 172°C. a una presión de 0,40 kg/cm² manométricas durante dos horas. El producto se recuperó por filtración y se secó. El producto era un polvo blanco finamente dividido que contenía un mol de HgO combinado con dos moles de SiO₂.

20

25

30

Se comprende que los ejemplos anteriores son ilustrativos y que utilizando cada uno de los productos silíceos dados a conocer y reivindicados en las series n.ºs. 144.168

y 149.164, se produjeron pigmentos del tipo descrito anteriormente. Las condiciones de reacción dependen en parte del material silíceo de partida y pueden hacerse modificaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

5

H O T A

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

10

1.- Un procedimiento para producir silicatos metálicos finamente divididos de un tamaño de partículas en el intervalo de 0,025 a 5 micras en diámetro, que incluye las operaciones de formar una lechada o suspensión acuosa que contiene al menos un mol de un compuesto metálico elegido de óxidos metálicos o hidróxidos de bario, plomo, magnesio, calcio, zinc y sales de silice por 4 moles de sílice lamelar reactiva dividida finamente que contiene una concentración de grupos silanol de al menos un micromol por metro cuadrado de área de superficie plana y un área de superficie BET (según se define en la norma) de 40 a 130 metros cuadrados por gramo, o una concentración de grupos silanol de al menos 20 micromoles por metro cuadrado de área de superficie plana y un área de superficie BET de 300 a 500 metros cuadrados por gramo, calentar la lechada a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y 175°C. durante un tiempo suficiente para completar la reacción, y recuperar el producto.

15

20

25

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la lechada inicial contiene un mol de óxido metálico o hidróxido metálico por 1 a 2 moles de sílice.

5 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la sílice laminar contiene una concentración de grupos silanol de al menos 1 micromol por metro cuadrado de área de superficie plana y un área de superficie BET de 40 a 130 metros cuadrados por gramo.

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la sílice laminar contiene una concentración de grupos silanol de al menos 20 micromoles por metro cuadrado de área de superficie plana y un área de superficie BET de 300 a 500 metros cuadrados por gramo.

15 5.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el compuesto metálico es hidróxido de bario.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el compuesto metálico es óxido de cinc.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el compuesto metálico es óxido de plomo.

20 8.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el compuesto metálico es óxido de calcio.

9.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, en el cual el compuesto metálico es óxido de magnesio.

25 10.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, en el cual el compuesto metálico es una mezcla de óxido de calcio y óxido de magnesio en las proporciones contenidas en la cal dolomítica.

30 11.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual la lechada se calienta a una temperatura de alrededor de 100°C.

36



12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la lechada se hierve bajo una presión de alrededor de 8,4 a 9,8 kg/cm² manométricos.

13.- Un procedimiento para producir silicatos metálicos finamente divididos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 AGO. 1966

F. A.

Alberto de Ezabury
Por Poder.