

339339 #3 11

339339

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de WALCO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, domiciliada en Chicago (Illinois, EE.UU.), 6216 West 66th Place, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE SOLES DE SÍLICE CONCENTRADOS Y ESTABLES"

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar soles de sílice acuosos. Más específicamente la invención está orientada a un procedimiento para preparar soles de sílice altamente concentrados.

5. Los soles de sílice coloidales y acuosos ya son conocidos desde hace varios años, y han sido el objeto de extensas investigaciones científicas. Estos soles son preparados usualmente eliminando una pequeña porción del metal alcalino presente en el vidrio soluble (silicato de so dio) para producir un sistema coloidal de lo que ha sido
- 10.

339339



5. descrito como sol de ácido silícico polimérico. Estos soles de ácido silícico son relativamente inestables debido a la elevada área superficial y bajo diámetro promedio de partícula, inferior a 5 milimicras. Para producir soles de sílice con estabilidad a largo plazo y contenido de sólidos relativamente elevado, ha sido necesario manipular uteriormente los soles de ácido silícico por métodos de concentración que incluyen el "crecimiento" de las partículas de sílice hasta un diámetro de partícula que generalmente se halla comprendido entre 15 y 150 milimicras.

10. Un método de formar soles de ácido silícico implica el neutralizar una solución de silicato sódico con un ácido mineral. Las sales formadas en la reacción de neutralización son, entonces, eliminadas por medios tales como diálisis, electrodiálisis, electroósmosis, etc. Uno de los mejores métodos para preparar convenientemente soles de ácido silícico es el descrito en la patente norteamericana 2.224.325 de Bird. En este procedimiento se hace pasar una solución de silicato de metal alcalino, a través de un material de intercambio iónico, el cual elimina la mayor parte de los iones de sodio y, por tanto, forma ácido silícico. No obstante, como en muchos métodos, del dominio público, de preparar soles de ácido silícico, los soles son producidos únicamente en forma de soluciones relativamente diluidas, y, a pesar de ello, se gelifican en unas pocas horas. Por ejemplo, en la patente Bird, se sugiere que los soles pueden ser concentrados por evaporación sólo hasta un contenido en sílice de aproximadamente
- 15.
- 20.
- 25.



339339

15%. Los intentos para concentrar hasta mayores contenidos de sólidos tienen por resultado la gelificación. Las desventajas de almacenar, enviar y aplicar tales soles de sílice relativamente poco concentrados, son evidentes.

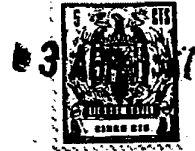
5. Así, los esfuerzos han sido dirigidos tanto hacia los soles de ácido silícico concentrados, como a la simultánea estabilización de los mismos. Un método de concentrar soles de sílice hasta un contenido de sílice de aproximadamente 35% es el divulgado por Bechtold et al en la patente norteamericana 2.574.902. Otros métodos son divulgados por Rule en las patentes norteamericanas 2.577.484 y 2.577.485. Aunque los métodos descritos anteriormente son útiles para preparar soles estables que tienen concentraciones de sílice de hasta aproximadamente 35 a 40%, los mismos no son entaramente satisfactorios para utilizarlos en la formación de soles más concentrados. Adicionalmente, algunos de los métodos descritos anteriormente incluyen operaciones de proceso caras y que consumen mucho tiempo, las cuales no son satisfactorias en las operaciones a escala de fábrica.
- 10.
- 15.
- 20.

Hasta la fecha no ha sido diseñado ningún método para procesar directamente soles de ácido silícico sin recurrir a pesos auxiliares para producir soles de sílice acuosos que son altamente concentrados y, asimismo, estables. Si tal método fuera conocido, constituiría un avance substancial en la técnica de los soles de sílice.

25.

Constituye, por tanto, un objeto de la invención el proporcionar un método para producir soles de sílice acuosos que son muy concentrados y poseen, asimismo, la

339339



propiedad de poder ser almacenados durante largo tiempo.

5. Un objeto específico de la invención es el manufacturar directamente soles de ácido silícico en un proceso de fase única para producir soles de sílice acuosos y estables, que tienen un contenido de sólidos variables entre 45 y 55%.

Otros objeto resultarán evidentes para los entendidos en el arte, de la siguiente descripción detallada de la invención.

10. En general, la invención de que se trata comprende el descubrimiento de que se puede preparar soles de sílice estables y altamente concentrados por la simple manufacturación de soles de ácido silícico en un procedimiento de una fase que no implica ningún tratamiento previo del sol ácido o tratamiento subsiguiente del sol de sílice resultante. La invención comprende, ampliamente, el preparar una solución acuosa alcalina, la cual es evaporada mediante calor bajo una presión de 0,35 a 7 at. Durante la evaporación se añade simultáneamente un sol de ácido silícico a la solución alcalina. La evaporación mediante calor y la adición de sol de ácido silícico son continuados hasta que la solución alcalina comprende un sol de sílice que contiene 45 a 55% de partículas de sílice suspendidas coloidalmente, expresado como SiO_2 . El sol de sílice resultante en el recipiente de reacción ha sido encontrado como casi permanente estable, sin que las partículas de sílice tengan ninguna tendencia a aglomerarse o agregarse en partículas de gel.
- 15.
- 20.
- 25.

339339



- Más específicamente, en la práctica de la invención, se añade agua que ha sido alcalinizada hasta una gama de pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 12, a un recipiente de reacción. El material alcalino puede ser elegido de una amplia variedad de sustancias básicas conocidas, tales como hidroxido sódico, hidróxido potásico, hidroxido de litio, etc, en una realización preferida se emplea silicato de sodio como medio alcalinizador. El uso de silicato de metal alcalino tiene la doble finalidad de ajustar el pH de la solución acuosa de partida a la gama básica deseada, y, al mismo tiempo, de constituir una fuente conveniente de sílice adicional durante la producción de soles de sílice. Más preferiblemente, la solución acuosa de partida contiene 0,5 a 3% en peso de un silicato de metal alcalino, tal como silicato sódico, expresado como SiO_2 .
- 5.
- 10.
- 15.

- Entonces se aplica presión sobre la solución acuosa alcalina de partida. En términos generales la presión puede ser variada de 0,35 a aproximadamente 7 at, pero es preferido altamente que la presión durante la reacción sea mantenida dentro de la gama de 0,35 a 1,4 at, y, más preferiblemente, entre 0,56 y 1,05 at. Entonces la masa de reacción alcalina es calentada bajo las presiones anteriormente indicadas hasta la ebullición, para evaporar agua de ella mientras se le añade simultáneamente una fuente de sol de ácido silícico. La temperatura de la reacción será, como es natural, dependiente de la presión aplicada. Generalmente el procedimiento es llevado a cabo a una temperatura de 110 a aproximadamente 172°C, y más preferiblemente, de 110 a 127°C. En la realización más preferida, la
- 20.
- 25.

339339



temperatura varía desde aproximadamente 113 hasta aproximadamente 118°C.

Es importante mantener, durante la totalidad del procedimiento, el pH del recipiente reaccional dentro de límites relativamente definidos. En particular, la solución alcalina acuosa ha de ser mantenida dentro de una gama básica de pH de 8,0 hasta aproximadamente 12,0. Generalmente, si la solución acuosa alcalina de partida es suficientemente básica, por ejemplo dentro de la gama de 10 a 12, no es necesario añadir nada de material básico adicional durante el procedimiento. No obstante, si es necesario, se puede añadir base adicional al recipiente de reacción.

En otra realización preferida de la invención, la adición del sol de ácido silícico es ajustada de tal manera que se mantenga un volumen substancialmente constante de solución alcalina durante la evaporación, aunque esto no es absolutamente esencial. El sol de ácido silícico puede ser añadido de una manera continua, por un método de alimentación por lotes o por una combinación de estos expediente. Es altamente preferido que cerca del fin de la reacción, o sea cuando el contenido de sílice alcanza 35%, el ácido dilícico sea alimentado de una manera lenta y continua.

El sol de ácido silícico añadido al recipiente de reacción puede ser producido por una amplia variedad de métodos. Más preferiblemente, el sol de ácido es preparado por medio del procedimiento descrito en la patente Bird anteriormente citada. Todos los soles ácidos aditivos tienen pesos moleculares promedio inferiores a aproximadamente 90.000. ;áw

339339



- preferiblemente, estos soles ácidos contienen partículas de sílice que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 46.000. El pH de estos soles ácidos es inferior a 5,5, y más, preferiblemente, se encuentran dentro de la gama de 2,5 a 3,5. El diámetro de partícula promedio es inferior a 5 milimicras, y generalmente de 1 a 4 milimicras. Los soles de ácido silícico de partida, cultivados y concentrados por el método de la invención, generalmente tienen un contenido de sólidos de SiO_2 que varía desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 10%, y con mayor preferencia, de 5 a 10%.
- 5.
- 10.

- Tal como se ha mencionado anteriormente, cualquier sol de ácido silícico que caiga dentro de la definición de producto especificada anteriormente, puede ser utilizado en la invención. Por ejemplo se puede preparar un sol de ácido silícico adecuado, por una variación del método Bird descrito antes, En esta realización el efluente del proceso Bird es tratado ulteriormente haciéndolo pasar a través de una resina básica débil en la forma de base libre. Entonces el producto resultante es liberado de substancialmente todos los iones, y es descrito en general como "desionizado". Otra variación ulterior de la técnica Bird es el emplear un lecho de resina mixto, esto es un lecho que contiene resina de base débil en la forma de base libre y resina fuertemente ácida en la forma hidrógeno, con lo cual el sol de ácido silícico es formado simultaneamente con el intercambio de sus iones emparejados, para producir un sol de ácido polisilícico substancialmente desionizado.
- 15.
- 20.
- 25.

339339



Los métodos anteriormente descritos son preferidos para producir el sol ácido de partida . No obstante, es necesario entender que también se puede utilizar cualquier sol de sílice ácido apropiado, del peso molecular y pH requeridos.

5.

El tiempo necesario para producir el sol de sílice concentrado y estable deseado, puede variar mucho ya que depende de una diversidad de variables tales como la presión, temperatura, proporciones de la reacción, etc.

10.

Por regla general, no obstante la reacción es completa en las operaciones comerciales, dentro de un tiempo que va desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 30 horas, y más a menudo de 8 a 24 horas.

15.

Al término de la reacción se consigue un sol de sílice acuoso, estable y concentrado que no necesita ser manipulado ulteriormente de ninguna manera y que puede ser utilizado directamente sin pasos ulteriores. Estos soles, que son casi permanentemente estables, contiene 45-55% en peso de sílice, expresado como SiO_2 , y más preferiblemente 49-55% en peso. Los soles de sílice resultantes

20.

tienen un diámetro de tamaño de partícula promedio que varía desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150 micromicras, y caen más a menudo dentro de la gama de 15 a 35 micromicras. El peso molecular de las partículas de sílice

25.

excede de 200.000, y puede llegar a ser tan alto como de hasta varios millones. Los soles del producto contienen partículas de sílice sueltas que tienen una proporción de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ comprendida entre aproximadamente 150:1

339339 3



y 350:1, y preferiblemente de 200:1 a 250:1. El producto final tiene, usualmente, un pH de 8,5 a 9,5 y una conductancia específica mayor que $4 \cdot 10^{-4}$ Mho/cm a 28°C y 10% de SiO_2 .

5. Se supone que el procedimiento descrito anteriormente es el primer método de concentrar directamente soles de ácido silícico para producir soles de sílice acuosos y estables, que tienen un contenido de sólidos comprendido dentro de la gama de 45-55%. Tal como es claramente evidente, el sol de ácido silícico es procesado directamente, sin tratamiento previo y por medio de un procesamiento altamente económico. Antes era desconocida una tal manipulación directa de soles de ácido silícico. Además, el sol producido ha resultado ser altamente estable, incluso dentro de la gama de concentración indicada anteriormente.
- 10.
- 15.

El ejemplo siguiente servirá para ilustrar más completamente la invención.

E J E M P L O.-

20. En un recipiente de reacción se cargan 4164 l. de agua 178 l. de una solución acuosa de silicato sódico que contiene aproximadamente a una temperatura de 121°C . El pH de partida de la solución alcalina era de 11,0. A la solución hirviente bajo presión se añade un sol de ácido silícico que tiene un contenido aproximado de sílice de 7%, empesado como SiO_2 . La solución alcalina es evaporada bajo la anterior presión y a la temperatura indicada, durante aproximadamente 17.1/2 horas. Durante este tiempo el volumen de la solución es mantenido constantemente por ali-
- 25.

339339



5. mentación de sol de ácido, intermitente. El producto final tiene un pH de 9,0 y es un sol de sílice de estabilidad a largo término, que contiene aproximadamente 50% en peso de sílice, expresado como SiO_2 . Las partículas de sílice tienen un tamaño de partículas promedio comprendido dentro de la gama de 20-25 milimicras.

10. Es evidente que se pueden realizar muchas modificaciones y variaciones de la invención especificada en la presente, sin salirse del objeto de la misma, y por lo tanto sólo han de ser impuestas aquéllas limitaciones indicadas en las reivindicaciones relacionadas.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

15. 1. Procedimiento para la obtención de soles de sílice concentrados y estables, caracterizado por el hecho de comprender la preparación de una solución acuosa alcalina, al evaporar mediante calor dicha solución bajo una presión de 0,35 a 7 at mientras se le añade simultáneamente un sol de ácido silícico que contiene partículas de SiO_2

20. con un diametro de partícula promedio menor que 5 milimicras, continuando este proceso hasta que dicha solución comprende un sol de sílice que contiene 45-55% en peso de partículas de sílice sueltas, suspendidas en forma estable, es

339339

3



presado como SiO_2 , teniendo dichas partículas un diametro de partícula promedio de 15 a 150 milimicras.

5. 2. Procedimiento para la obtención de soles de sílice concentrados y estables, según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que el pH de la solución alcalina está comprendido, durante la totalidad del proceso entre 8 y 12.
10. 3. Procedimiento para la obtención de soles de sílice concentrados y estables, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el volumen de la solución alcalina es mantenido substancialmente constante durante la evaporación, por adición apropiada de sol de ácido silícico.
15. 4. Procedimiento para la obtención de soles de sílice concentrados y estables, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el sol de ácido silícico contiene 3-10% en peso de sílice, expresado como SiO_2 .
20. 5. Procedimiento para la obtención de soles de sílice concentrados y estables, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la solución alcalina preparada inicialmente contiene 0,5-3,0% en peso de silicato sódico, expresado como SiO_2 .
25. 6. Procedimiento para la obtención de soles de sílice soncentrados y estables, según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que el tiempo de tratamiento está comprendido entre aproximadamente 6 y aproximadamente 30 horas.
7. Procedimiento para la obtención de soles de

339339

3



sílice concentrados y estables.

La presente memoria consta de doce hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 3 de abril de 1967

NALCO CHEMICAL COMPANY

p.a.