

342904

11 JUL



MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, Delaware, EE.UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION DE SOLES DE SILICE POR OXIDACION DE SILICIO METALICO".

R/G.



1 Este invento se refiere a sílice coloidal y más
particularmente a soles acuosos de sílice y polvos de
sílice coloidal y a métodos para la preparación de los
mismos que implican la oxidación de silicio metálico en
5 solución acuosa de hidróxido amónico.

 La preparación de soles de sílice por oxidación
de silicio metálico en solución acuosa de hidróxido amó-
nico ha sido descrita por Balthis en la patente estado-
unidense nº 2.614.995 y por Montenyohl y Olson en la pa-
10 tente estadounidense nº 2.614.993. Los soles preparados
por el método general serán denominados aquí soles Si +
NH₄OH.

 Este invento proporciona en un aspecto un método
mejorado para la preparación de soles de sílice por el
15 método Si + NH₄OH, que consiste en introducir solución
acuosa de hidróxido amónico en una vasija de reacción
adecuada provista de un condensador de reflujo, añadir
gradualmente sobre la solución silicio metálico activo,
permitir que el silicio metálico reaccione con el agua
20 para formar sílice, refluir el amoniaco y, en caso nece-
sario, añadir una nueva cantidad de amoniaco para mante-
ner prácticamente constante la concentración de NH₄OH
en la mezcla de reacción, añadir agua si es necesario pa-
ra mantener la concentración de sílice inferior al 20 %
25 en peso, basado en el peso de la mezcla exenta de NH₄OH



1 y proseguir la adición hasta que se obtiene un sol de
sílice cuyas partículas son del tamaño deseado. Este
método permite la preparación de soles de partículas po-
rosas con una gran uniformidad de tamaños y cuyo diáme-
5 tro superficial medio d_s puede variar entre 40 $m\mu$ y
120 $m\mu$ aproximadamente. Después de la reacción puede
filtrarse el sol y, si se desea, puede concentrarse por
evaporación de una parte del agua. También pueden lle-
varse a cabo otros tratamientos de los soles para con-
10 seguir los mismos con características especiales, como
se describirá más adelante.

De acuerdo con otro aspecto de este invento, se
proporciona un procedimiento para aumentar el tamaño de
las partículas de un sol acuoso de sílice, cuyo procedi-
15 dimiento consiste en proporcionar una base de la solu-
ción acuosa de hidróxido amónico que contiene el sol,
introducir en esta base: silicio metálico finamente di-
vidido y dejar que reaccionen el metal y el agua en pre-
sencia de amoníaco para formar sílice, siendo la concen-
20 tración y el área superficial de la sílice en la base
y la velocidad de producción de sílice en la mezcla de
reacción tales que la sílice formada polimeriza sobre
las partículas de la base presente en lugar de formar
nuevos núcleos. Después de la reacción el sol puede ser
25 filtrado y concentrado por evaporación de una parte del



11 JUL

1 agua y también pueden efectuarse otras operaciones de
acondicionamiento como se describirá más adelante.

En otro aspecto, el invento proporciona nuevos
soles acuosos de sílice constituidos por partículas es-
5 féricas de sílice con un diámetro medio superficial d_g
comprendido entre 150 y 500 $m\mu$ y con una porosidad dis
tribuida de manera prácticamente uniforme. Estos soles
pueden obtenerse mediante el proceso de crecimiento de
este invento utilizando como base un sol Si + NH_4OH .
10 La base de sol Si + NH_4OH puede prepararse por los
métodos descritos en la patente de Balthis y en la de
Montenyohl y Olsen, citados anteriormente, o puede pre
pararse por el método mejorado de este invento descri-
to más arriba. Los polvos secos obtenidos secando es-
15 tos nuevos soles están también comprendidos dentro del
invento.

En otro aspecto adicional del invento, se propor-
cionan soles acuosos nuevos de sílice, constituidos por
partículas esféricas de sílice con un diámetro medio su
20 perfiacial d_g comprendido entre 15 y 500 $m\mu$, estando
formadas las partículas por un núcleo esférico de síli-
ce rodeado por una capa de sílice porosa. Estos nuevos
soles también pueden obtenerse por el proceso de creci-
miento del invento. El núcleo de sílice esférico puede
25 ser sílice densa o sílice porosa aglutinada con una ca-



1967

1 pa de sílice relativamente densa, como podrá verse en la descripción que sigue. También están incluidos dentro del invento los polvos secos obtenidos cuando se secan estos soles.

5 El invento también proporciona un método para la estabilización de las características superficiales de un sol recién preparado por el método $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$, con inclusión de los soles preparados por los procedimientos de este invento descritos anteriormente. El método
10 consiste en tratar el sol $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ recién preparado con una resina cambiadora de catión y, si se desea, añadir después un ácido fuerte. Los soles acidulados obtenidos mediante este tratamiento están también dentro de los límites del invento; estos soles están consti-
15 tuídos por partículas esféricas de sílice con un diámetro medio superficial d_g comprendido entre 15 y 500 $m\mu$ y con una porosidad distribuida uniformemente, siendo además las partículas penetrables por las moléculas de nitrógeno. Los soles contienen ácido suficiente para
20 dar un pH comprendido entre 1 y 4. También los polvos secos obtenidos secando estos soles se encuentran dentro de los límites del invento.

En otro aspecto, el invento está dirigido a un método para alterar las características superficiales
25 de un sol $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$, cuyo método consiste en someter



1 a una temperatura elevada durante un periodo determina-
do un sol Si + NH₄OH recién preparado, con lo que se
forma sobre las partículas porosas de sol una capa ex-
terna relativamente densa de sílice que es impermeable
5 a las moléculas de nitrógeno. Los soles preparados por
los procedimientos de oxidación de silicio de este in-
vento están incluidos entre los soles Si + NH₄OH que
pueden ser tratados de esta forma.

En los dibujos:

10 Las Figuras 1 a 5 son representaciones de seccio-
nes parciales de partículas porosas de sílice que pue-
den ser obtenidas por los procesos de oxidación de sí-
licio metálico de este invento.

15 Las Figuras 6, 7 y 8 muestran las curvas de las
velocidades de despolimerización cáustica de diversos
soles de sílice, con inclusión de soles típicos prepara-
dos siguiendo los procedimientos de este invento, iden-
tificados más específicamente más adelante. En las figu-
ras, los tiempos de reacción en minutos se representan
20 en abscisas y los porcentajes de ácido monosilícico en
solución se representan en ordenadas.

En la descripción que sigue y en las reivindica-
ciones anejas se emplearán repetidamente ciertos símbo-
los y términos. Estos símbolos y términos se definirán
25 a continuación:



JUL 1967

1 d_g - diámetro superficial medio o diámetro de
una partícula esférica cuya área superfi-
cial específica sea igual a la del total
de partículas contadas; este término se de-
5 fine con más detalle en la patente estado-
unidense nº 2.614.995 de Balthis, columna 7.

S_o - superficie específica externa en m^2/g deter-
minada por la ecuación

10
$$S_o = \frac{6 \times 10^3}{\text{densidad} \times d_g}$$

En el caso de partículas de sílice amorfas,
anhidras y no porosas la densidad es 2,2
g/cc, entonces

15
$$S_o = \frac{2720}{d_g}$$

En el caso de las partículas de este inven-
to con una porosidad distribuida uniformemen-
te, la densidad es alrededor de 1,39 g/cc,
de forma que

20
$$S_o = \frac{4320}{d_g}$$

25 Cuando se trata de las partículas de este in-
vento formadas por un núcleo denso rodeado
de una capa porosa, la densidad media de las
partículas está comprendida entre 1,39 y



1 2,2 g/cc, de forma que

$$S_o = \frac{4320}{d_s} \quad \text{a} \quad \frac{2720}{d_s}$$

5 S_t - superficie específica en m^2/g determinada por valoración con hidróxido sódico. El procedimiento utilizado está descrito con detalle en un artículo de George W. Sears, Jr. aparecido en Analytical Chemistry, vol. 28, 1981 (1956). Para las partículas de sílice densa $S_t = S_o$ por definición. En el caso de las partículas de sílice porosas como las preparadas por el método $Si + NH_4OH$, S_t será mayor que S_o , como se discutirá más adelante.

10 A_n - superficie específica en m^2/g determinada por adsorción de nitrógeno. El procedimiento utilizado está descrito en un artículo de F. M. Nelsen y F.T. Eggertsen, en Analytical Chemistry, vol. 30, 1387 (1958). Para las partículas de sílice densa y para las partículas porosas con una capa externa relativamente densa impermeable a las moléculas de nitrógeno A_n será aproximadamente igual a S_o . En el caso de partículas porosas que no tengan la capa externa densa, y que por lo tanto son permeables a las moléculas de N_2 , A_n es



1967

1 considerablemente mayor que S_t , como se discutirá más adelante.

5 En esta descripción se hace referencia a partículas porosas de sílice con una "capa externa relativamente densa". Es sabido que esta capa externa, cuya existencia se infiere de que el valor de A_{11} es aproximadamente igual al valor de S_0 , no puede ser completamente densa, puesto que el valor de S_t es siempre notablemente mayor que S_0 . Es decir, la capa externa, aunque impermeable a las moléculas de nitrógeno, es atravesada por los 10 iones hidroxilo $[OH^-]$.

15 También se hace referencia a la "velocidad de despolimerización cáustica". Se trata de una medida de la velocidad a la que las partículas de un sol acuoso de sílice se despolimerizan para dar la forma monómera. El procedimiento para la determinación de esta velocidad está descrito con detalle en la patente de Balthis número 2.614.995. La velocidad de despolimerización es función del área superficial disponible para la solución alcalina. 20 Las velocidades de despolimerización cáustica de los soles $Si + NH_4OH$, incluidos los preparados por los procedimientos de este invento, son aproximadamente iguales (después de un periodo inicial durante el cual se está despolimerizando la capa externa relativamente densa, 25 caso de existir) a la velocidad de un sol de 2,5-6 $m\mu$



1 formado por partículas densas. Esto se cumple independientemente del valor de S_0 para los soles Si + NH_4OH . A partir de este hecho puede deducirse que las partículas de sílice preparadas por el método Si + NH_4OH son
5 aglomerados porosos formados por partículas elementales densas de 2,5-6 $\text{m}\mu$.

Ahora se describirán con más detalle los métodos y composiciones de este invento.

En el método mejorado para la preparación de soles de sílice por el procedimiento Si + NH_4OH , la concentración de amoníaco en la solución acuosa de hidróxido amónico antes de comenzar la adición de silicio metálico debe estar comprendida entre 25 y 30 % y la concentración debe mantenerse dentro de este intervalo durante toda la reacción. Esto se consigue refluyendo el
10 amoníaco a la vasija de reacción y, si es necesario, añadiendo amoníaco adicional a medida que haga falta.

Como se ha indicado previamente, el silicio metálico debe encontrarse en una forma muy finamente dividida. Puede emplearse silicio en polvo constituido por
20 partículas de un tamaño comprendido entre 0,5 y 10 micras, preferiblemente de un diámetro medio de 1 a 2 micras. El metal puede añadirse en un estado muy activo lavándolo con solución acuosa de HF. Alternativamente,
25 puede utilizarse silicio comercial ordinario en granos



1967

1 y la reacción puede llevarse a cabo en un molino de bo-
las ventilado. En este caso el silicio introducido esta
rá sometido a una acción de frotamiento cuando el molli-
no gira. La subdivisión de los granos de silicio propor-
5 cionará continuamente superficies activas. Este sistema
es el preferido para las operaciones en escala comercial.

La velocidad de adición del metal debe estar com-
prendida entre 1×10^{-5} y 2×10^{-4} g/minuto por gramo de
mezcla de reacción. La temperatura debe mantenerse entre
10 15° y 30°C con las velocidades de alimentación citadas.
Cuando se emplean otras velocidades de alimentación pue-
den utilizarse temperaturas comprendidas entre 0°C y
 50°C . Las velocidades de alimentación más bajas requie-
ren temperaturas inferiores. Debe añadirse solución acu-
15 sa de NH_4OH a medida que se requiera para mantener la
concentración de sílice en la mezcla de reacción por de-
bajo del 20 % en peso aproximadamente, sobre la base de
solución exenta de NH_4OH . De preferencia la concentra-
ción de sílice se mantiene en las proximidades del 10 %,
20 sobre la misma base. Si se desea el amoníaco y el agua
pueden añadirse en forma de solución acuosa de NH_4OH o
bien pueden añadirse por separado.

La reacción se prosigue hasta que se obtiene un
sol del tamaño de partícula deseado. Mediante este pro-
cedimiento mejorado pueden obtenerse soles en los que
25



1 el d_g de las partículas está comprendido entre 40 y
120 $m\mu$ aproximadamente. La mayor utilidad del método
reside en la producción de soles con un d_g superior a
40 $m\mu$, que no son producidos por el procedimiento des-
5 crito por Balthis en la patente estadounidense número
2.614.995.

Los soles producidos por el método mejorado des-
crito más arriba está caracterizado por un alto grado
de uniformidad en el tamaño de las partículas.

10 El procedimiento de crecimiento de este invento
consiste en establecer en una vasija adecuada una base
de un sol de sílice de diámetro de partícula y área su-
perficial conocida, introducir silicio metálico activa-
do finamente dividido y amoniaco acuoso y dejar que el
15 silicio y el agua reaccionen en presencia del amoniaco.
La vasija de reacción se ventila para permitir el esca-
pe del hidrógeno producido en la reacción; de preferen-
cia el amoniaco se refluye sobre la mezcla de reacción
para mantener prácticamente constante la cantidad de
20 amoniaco. El proceso de crecimiento no solamente permi-
te conseguir unos tamaños de partícula mayores que
los obtenidos hasta ahora por oxidación del silicio me-
tálico, sino que también permite un mayor control del
tamaño y de la uniformidad de las partículas.

25 La concentración de sílice en la base y el diáme-



1 parte, a valores de K muy por encima del límite superior de 1×10^9 , el porcentaje de conversión de silicio metálico disminuye hasta un punto que hace que la operación sea generalmente anti-económica.

5 En general, es muy conveniente no pasar del 10 % en peso de sílice, sobre la base de ausencia de hidróxido amónico, en la mezcla de reacción en cualquier momento durante el curso de la operación, ya sea en el sol de base o mientras se está realizando la reacción, con objeto de conseguir una elevada conversión del metal a SiO_2 .
10 No obstante, es posible operar a concentración de SiO_2 del 20 % o mayores, si puede tolerarse económicamente un porcentaje reducido de conversión del metal. Debe entenderse, sin embargo, que el límite superior de concentración del 20 % aproximadamente solo es tolerable cuando
15 las partículas de sílice en la mezcla de reacción son relativamente grandes, puesto que los soles de partículas muy pequeñas no pueden estar tan concentrados sin gelificar.

20 En el procedimiento a escala industrial que se describe con más detalle a continuación, se tiene en cuenta el reciclado del silicio metálico que no ha reaccionado a la vasija de reacción. Por lo tanto, cuando se opera a escala industrial, en la mayor parte de los casos las
25 ventajas que se conseguirían utilizando una concentra-



JUL. 1967

1 ción de sílice más bien alta en la mezcla de reacción,
por ejemplo para no tener que manejar grandes cantida-
des de agua, son más que superadas por el inconvenien-
te de un porcentaje de conversión reducido. La concen-
5 tración mínima de sílice en la mezcla de reacción no es
crítica, siempre que se cumplan los requisitos de área
superficial establecidos en la anterior fórmula I. En
general las consideraciones prácticas, como el coste de
manejar grandes excesos de agua, dictarán el mantenimien
10 to de una concentración de sílice en la mezcla de reac-
ción del 5 % por lo menos, y preferiblemente del 8 al
9 %, en peso, sobre la base de solución exenta de NH_4OH .

La concentración de amoniaco en la mezcla de reac-
ción puede variar ampliamente entre 5 % y 35 % en peso
15 aproximadamente. La cantidad no es crítica, pero las
concentraciones más altas producirán en general tamaños
de partícula mayores. El amoniaco puede añadirse en for-
ma gaseosa anhidra o como solución acuosa, o en ambas
formas, según la cantidad relativa de amoniaco y agua
necesaria para mantener las concentraciones de amonia-
20 co y sílice dentro de los límites establecidos.

La velocidad de alimentación del silicio metáli-
co puede variar entre 10^{-5} y hasta 10^{-3} gramos por mi-
nuto por cada gramo de mezcla de reacción. Como podrá
25 observarse en la discusión anterior, la velocidad de



1 alimentación exacta dependerá de la concentración de sí-
lice y de la S_0 de las partículas de sílice en la mez-
cla de reacción, así como del porcentaje de conversión
deseado. Un intervalo de velocidades de alimentación
5 preferido en general es el comprendido entre 3×10^{-4} y
 8×10^{-5} gramos de silicio por minuto por gramo de mez-
cla de reacción.

El proceso de crecimiento de este invento se lle-
va a cabo corrientemente a temperaturas comprendidas en-
10 tre 15° y 90°C , de preferencia a la temperatura ambien-
te. Pueden emplearse temperaturas más altas, por ejem-
plo de hasta 200°C , pero con ello no se consigue ninguna
ventaja que compense el coste adicional del equipo a pre-
sión requerido. El procedimiento puede llevarse a cabo
15 a temperaturas tan bajas como 0°C , pero la velocidad de
reacción aumenta al aumentar la temperatura, de forma
que se prefiere utilizar temperaturas superiores a 20°C .

No es necesario que el silicio metálico utilizado
tenga un alto grado de pureza. Se obtienen resultados
20 completamente satisfactorios con una calidad comercial
de silicio que contenga cantidades traza de calcio, hie-
rro o aluminio como impurezas. Para ciertos fines, es
conveniente que los soles preparados por este método
tengan un contenido muy bajo en metal alcalino, digamos
25 menos de 100 ppm sobre la base de sílice seca. Natural-



JUL 1967

1 mente, para preparar estos soles es conveniente que el silicio metálico contenga una cantidad de metal alcalino correspondientemente baja.

5 El silicio metálico existe en el mercado en forma de granos de un tamaño de 8 mallas aproximadamente. En la primera etapa del procedimiento, el metal se muele en un molino de bolas o en un equipo similar para la reducción del tamaño, con objeto de proporcionar partículas en una gama de tamaños de 0,5 a 10 micras y preferiblemente de 1 a 2 micras. El tamaño de partícula del silicio metálico es importante porque la velocidad de reacción es mucho mayor con las partículas más pequeñas.

15 El tiempo total de reacción depende, naturalmente, de un número de factores que incluyen la velocidad de reacción y la cantidad de sílice que se tiene que formar. El volumen de las partículas de base puede constituir del 5 % o menos al 75 % o más del volumen de la partícula final. Normalmente la partícula de base constituye del 10 al 15 % aproximadamente del volumen de las partículas finales.

20 Como se discutirá con más detalle más adelante, el diámetro medio de las partículas de base puede variar entre 3 ó 4 μ hasta 250 μ o más. Por lo tanto, la superficie específica externa del sol de base estará comprendida generalmente entre unos 17 y 900 m^2/g .



1 El procedimiento de crecimiento puede ser utilizado para producir soles con unas partículas cuyo diámetro medio esté comprendido entre unas 15 y 500 $m\mu$.

5 En la puesta en práctica del proceso del crecimiento, generalmente el silicio en granos comercial se muele en seco y después se lava con solución acuosa de ácido fluorhídrico o de bifluoruro amónico. Después se filtra el metal, se lava con agua y se seca. Entonces está listo para su adición a la vasija de reacción. El
10 objeto del tratamiento con fluoruro es aumentar la reactividad del metal. No es necesario agitar la mezcla durante la reacción, pero es conveniente ya que aumenta la velocidad de reacción.

15 A escala industrial, el proceso de crecimiento puede llevarse a cabo adecuadamente en un molino de bolas ventilado. Se introduce en el molino una base y se añaden los reactivos al molino a medida que gira. El silicio metálico se añade en formas de granos y es sometido a una molienda continua a medida que la reacción prosigue. Este procedimiento elimina la necesidad del tratamiento por lavado con fluoruro y proporciona el metal
20 en una forma altamente reactiva.

25 Cuando la reacción termina, la vasija contiene un sol con una concentración del 1 % al 20 % aproximadamente, de preferencia del 5 % al 10 %, de SiO_2 y un gran



JUL 1967

1 exceso de amoniaco. Después se saca el sol de la vasi-
ja y se filtra. A continuación el sol se concentra has-
ta el 20 % aproximadamente, o más, según el tamaño de
partícula, por evaporación de una parte del agua a la
5 presión atmosférica o a vacío. Si se desea preparar un
sol con un área superficial (N_2) grande, no debe permi-
tirse que la temperatura del sol durante la concentra-
ción exceda de $50^{\circ}C$ y preferiblemente se mantiene por
debajo de $35^{\circ}C$. Si se desea un sol con un área superfi-
10 cial (N_2) pequeña, es decir un sol con una capa exter-
na relativamente densa impermeable a las moléculas de
 N_2 , la concentración puede realizarse a temperaturas
más altas, a la presión atmosférica o superior a la at-
mosférica. Después de la operación de evaporación, el
15 sol contendrá alrededor de 0,2-0,5 % de amoniaco y ten-
drá un pH de 9-10 aproximadamente. En la operación a es
cala industrial el agua-amoniaco separado en la etapa
de evaporación es reciclado al reactor.

20 Una vez concentrado el sol se filtra de nuevo y
queda listo para su envío o uso.

 Como se ha indicado más arriba, una ventaja del
método de oxidación del silicio para preparar soles de
sílice es que permite la manufactura de soles con un
contenido en metal alcalino muy bajo, por ejemplo de me
25 nos de 100 partes por millón de partes de sílice. Cuanu



1 do el objetivo del proceso de crecimiento de este inven-
to es un sol con un contenido tan bajo en metal alcali-
no, debe utilizarse agua doblemente desionizada o bides-
tilada para evitar la contaminación. Es notable el hecho
5 de que aunque el silicio metálico de calidad comercial
contiene hasta el 1,0 % de hierro de hierro, los soles
producidos por el proceso de crecimiento de este invento
contienen solamente de 30 a 40 ppm, sobre la base de
SiO₂ seco.

10 Como se ha establecido previamente, los soles pre-
parados por el método Si + NH₄OH son porosos. Cuando es-
tán recién preparados, las partículas pueden ser penetra-
das por las moléculas de nitrógeno. Al envejecer la su-
perficie de las partículas cambia. Cuando se mide va-
15 rios días después de la preparación, el valor de A_n de
las partículas es notablemente menor que el valor de A_n
medido poco después de la preparación. Este efecto es
debido aparentemente a la formación de una capa externa
relativamente densa o "piel" que es impermeable a las
20 moléculas de nitrógeno.

Este efecto del envejecimiento sobre los soles
de Si + NH₄OH puede ser inhibido tratando el sol recién
preparado con una resina cambiadora de catión para redu-
cir el pH hasta el intervalo de 3 a 4. Después de este
25 tratamiento el sol puede ser estabilizado todavía más,



JUL. 1967

1 si se desea, mediante la adición de ácido hasta un pH
del orden de 1 a 4.

5 La resina cambiadora de catión utilizada en este
tratamiento puede ser, por ejemplo, la forma de ión hi-
drógeno de una resina de ácido fuerte del tipo de esti-
reno sulfonado - divinilbenceno, como la Dowex-50 sumi-
nistrada por la Dow Chemical Co., o su equivalente. Pa-
ra el ajuste del pH puede emplearse cualquier ácido fuer-
te. Entre los ácidos preferidos debido a su precio se en-
10 encuentran el clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fórmico y
acético.

Naturalmente, para algunas aplicaciones puede ser
conveniente disponer de soles constituidos por particu-
las porosas con esta capa externa relativamente densa o
15 "piel". Se ha hallado que estos soles pueden obtenerse
sometiendo un sol Si + NH₄OH recién preparado a un tra-
tamiento térmico.

Generalmente el tratamiento térmico consistirá en
20 elevar la temperatura del sol hasta unos 95°C y mante-
ner esta temperatura durante un periodo de unas 3 horas
a un pH de 9 a 10,5. No obstante, la temperatura puede
variar entre unos 50°C y 200°C o más, el pH puede va-
riar en un intervalo de 8 a 11 y el tiempo entre media
hora o menos hasta 6 horas o más. En general, el tiempo
25 requerido disminuye al aumentar la temperatura.



1 Cualquier sol preparado por el método Si + NH₄OH,
incluyendo los soles preparados por los nuevos procedi-
mientos descritos aquí, puede ser tratado térmicamente
5 para alterar sus características superficiales o puede
ser desionizado (o desionizado y tratado con ácido) pa-
ra estabilizar sus características superficiales, de
acuerdo con los métodos descritos. Los soles Si + NH₄OH
que han sido tratados en la forma descrita para estabi-
lizar sus características superficiales serán denomina-
10 dos de aquí en adelante "soles estabilizados".

 El efecto del envejecimiento o del tratamiento
térmico sobre la velocidad de despolimerización cáusti-
ca de un sol preparado por el método Si + NH₄OH mejora-
do de este invento puede observarse comparando las cur-
vas D, G, H e I de la Figura 7. La curva D corresponde
15 a un sol de 16 mμ recién preparado por el método des-
crito en el Ejemplo 6 que se da más adelante. Las cur-
vas G y H corresponden al mismo sol envejecido durante
periodos de 28 días y 40 días, respectivamente. La cur-
va I pertenece al mismo sol tratado térmicamente a 95°C
20 durante 6 horas. Se observará que los soles envejecidos
y tratados térmicamente se despolimerizan a una veloci-
dad mucho más lenta que el sol reciente, debido funda-
mentalmente al tiempo requerido para despolimerizar la
25 capa externa relativamente densa.



JUL 1967

1 La curva C de la Figura 6 muestra la velocidad de
despolimerización de un sol de $6 \text{ m}\mu$ constituido por par-
tículas de sílice densas, preparado por el método de la
patente estadounidense 2.750.345. Comparando la curva C
5 con las curvas G, H e I se observará que, después del
retraso inicial, la velocidad de despolimerización de
un sol envejecido o tratado térmicamente del tipo Si +
 NH_4OH es aproximadamente igual a la velocidad de un sol
de $6 \text{ m}\mu$ formado por partículas densas.

10 La curva D de la Figura 6 está basada en los mis-
mos datos que la curva D de la Figura 7. La curva A de
la Figura 6 muestra la velocidad de despolimerización
de un sol con un d_s de $4 \text{ m}\mu$, formado por partículas den-
sas, preparado por el método de la patente estadouniden-
se 2.750.345. Comparando las curvas A y B, se observará
15 que la velocidad de un sol Si + NH_4OH recién preparado
es aproximadamente igual a la del sol de $4 \text{ m}\mu$.

20 La curva B de la Figura 6 muestra la velocidad
de despolimerización de un sol de $12 \text{ m}\mu$ de d_s , de partí-
culas densas, preparado por el método de la patente es-
tadounidense 3.012.927.

25 La curva F de la Figura 6 muestra la velocidad de
despolimerización de un sol desionizado con un d_s de
 $49 \text{ m}\mu$, preparado por el procedimiento Si + NH_4OH mejo-
rado del invento. Los detalles de la preparación se dan



1 en el Ejemplo 3. Se observará que la velocidad de despolimerización de este sol, después de un ligero retraso inicial, es aproximadamente igual a la velocidad del sol Si + NH₄OH de 4 mμ (curva F). Así pues, puede verse que
5 la velocidad de un sol Si + NH₄OH es prácticamente independiente del tamaño de las partículas gruesas.

De los datos anteriores sobre la despolimerización cáustica puede deducirse que un sol Si + NH₄OH recién preparado o estabilizado está constituido por partículas
10 porosas que son aglomerados de partículas densas elementales de un tamaño de 4 mμ aproximadamente. El envejecimiento o el tratamiento térmico del sol aparentemente produce no solo la formación de una "piel" relativamente densa sobre las superficies de las partículas sino
15 también una redistribución de la estructura interna que reduce la velocidad de despolimerización cáustica. El examen en el microscopio electrónico de una sección microtómica de las partículas de sol indica que esta redistribución interna consiste, por lo menos en parte, en el
20 crecimiento de las partículas elementales.

El procedimiento de crecimiento de esta invención puede ser utilizado para proporcionar soles con un tamaño de partícula que puede tener cualquier valor comprendido dentro del intervalo de 15 mμ a 500 mμ de d_s. Los
25 soles tal como se producen presentan en general un alto



JUL 1967

1 grado de uniformidad en el tamaño de las partículas. Por
ejemplo, utilizando el proceso de crecimiento del inven
to, es posible producir un sol cuyas partículas tienen
un d_g de 200 $m\mu$ en el que el 95 % de los diámetros de
5 partícula están comprendidos entre 175 $m\mu$ y 225 $m\mu$.

Cuando se utiliza un sol recién preparado o esta-
bilizado del tipo Si + NH_4OH como base en el proceso de
crecimiento, las partículas de sol resultantes estarán
caracterizadas por una porosidad distribuida de manera
10 prácticamente uniforme. Estos soles con tamaños de par-
tícula comprendidos entre 150 $m\mu$ y 500 $m\mu$ de d_g son
nuevos y caen dentro de los límites del invento. Para
un sol de este tipo, la relación de S_t a S_o será en ge-
neral mayor de $1 + 0,1(d_g - 5)$. Para un sol recién pre-
15 parado o estabilizado de este tipo, la relación de A_n a
 S_t estará comprendida en general entre $0,4 + 1,7 \frac{1}{d_g - 5}$
y 1. En la Figura 1 está representada una partícula de
un sol de este tipo. El número 1 indica la partícula po-
rosa en general y el número 2 indica las partículas den-
20 sas elementales de las que se cree que están formadas
las partículas más grandes. En el Ejemplo 4 se ilustra
la preparación de un sol del tipo indicado en la Figu-
ra 1. Para un sol envejecido o tratado térmicamente del
tipo en discusión, la relación de A_n a S_o será más pró-
25 xima a la unidad y la relación de S_t a A_n será en gene-



1 ral mayor de $1 + 0,08 (d_g - 5)$, debido a la capa exter
na relativamente densa o "piel" de sílice. En la Figura
2 se muestra una partícula de este tipo. El número 1 in-
dica de nuevo la partícula en general, el número 2 re-
5 presenta las partículas elementales densas y el número 3
indica la capa externa relativamente densa. Se observará
que las partículas elementales mostradas en la Figura 2
son más grandes que las partículas elementales de la Fi-
gura 1. Esto concuerda con la observación de que las ve-
10 locidades de despolimerización cáustica de los soles trata
dos térmicamente o envejecidos son aproximadamente
iguales a la velocidad de los sólidos de 6μ de partí-
culas densas, mientras que las velocidades de los soles
recientes o estabilizados son aproximadamente iguales a
15 la velocidad de un sol de 4μ de partículas densas. Tambi
én concuerda con el aspecto de las micrografías elec-
trónicas de secciones microtómicas de las partículas.

 Cuando se utiliza como base un sol $Si + NH_4OH$ en-
vejecido o tratado térmicamente, el procedimiento de cre-
20 cimiento produce soles en los que las partículas presen-
tan un núcleo poroso esférico de sílice limitado por una
capa externa relativamente densa y un revestimiento de
sílice poroso. Estos soles son nuevos y están dentro de
los límites del invento. El d_g de las partículas de es-
25 tos soles puede variar entre 15μ y hasta 500μ .



JUL. 1967

1 Para estos soles, la relación S_t/S_0 será en general ma-
yor de $1 + 0,1 (d_s - 5)$. Para un sol de este tipo re-
cién preparado o estabilizado, la relación de A_n a S_t
estará comprendida generalmente entre $0,4 + 1,7 \frac{1}{d_s - 5}$
5 y 1, cuando el volumen del revestimiento poroso sea por
lo menos igual al volumen del núcleo. Una partícula de
este tipo está representada en la Figura 3; el número 1
indica la partícula en general, el número 4 indica el
núcleo esférico, el número 5 designa la capa de sílice
relativamente densa que rodea al núcleo, el número 6
10 designa el revestimiento de sílice porosa y el número 2
indica las partículas elementales. La preparación de un
sol de este tipo está ilustrada en el Ejemplo 8. La ve-
locidad de despolimerización cáustica del sol del Ejem-
15 plo 8 está indicada en la Figura 8, curva K. Se observa-
rá que la velocidad inicial de despolimerización de este
sol es aproximadamente igual a la velocidad de un sol
denso de $4 \text{ m}\mu$, debido a la despolimerización del re-
vestimiento. Se produce una brusca reducción de la ve-
20 locidad cuando la capa relativamente densa de la partí-
cula que forma el núcleo se alcanza y después, cuando
esta capa está completamente despolimerizada, la velo-
cidad aumenta hasta un valor aproximadamente igual a la
velocidad de un sol denso de $6 \text{ m}\mu$, indicando que las
25 partículas elementales del núcleo son mayores que las del



1 revestimiento. Otra ilustración de la preparación de
un sol de este tipo es la indicada en el Ejemplo 1-D.
Las partículas del último sol, sin embargo, son mayo-
res que las del sol del Ejemplo 8 y la relación de vo-
5 lumen de revestimiento a volumen de núcleo es mayor.
La velocidad de despolimerización del sol del Ejemplo
1-D está indicada en la curva E de la Figura 6.

Un sol envejecido o tratado térmicamente de es-
te tipo tendrá una capa externa de sílice relativamen-
te densa sobre el revestimiento poroso y en general
10 presentará una relación S_t a A_n mayor de $1 + 0,08 (d_p - 5)$.
La Figura 4 representa una partícula de un sol de este
tipo y el Ejemplo 1-C ilustra la preparación de este
sol. En la Figura 4, el número 1 indica la partícula
en general, 4 indica el núcleo poroso esférico, 5 in-
15 dica la capa externa relativamente densa sobre el nú-
cleo, 6 indica en general el revestimiento poroso que
rodea al núcleo, 3 indica la capa relativamente densa
sobre el revestimiento y 2 indica las partículas elemen-
tales densas. La velocidad de despolimerización cáusti-
ca del sol del Ejemplo 1-C está indicada en la curva J
de la Figura 8. La velocidad es baja debido al tiempo
requerido para despolimerizar el revestimiento externo
de sílice. Si se prolongan las abscisas se observará
20 que la pendiente de la curva aumenta finalmente hasta
25



JUL 1967

1 aproximarse a la de un sol denso de $6 \text{ m}\mu$.

El sol de base utilizado en el procedimiento de crecimiento de esta invención no tiene que ser necesariamente un sol del tipo $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$. En lugar de ello, puede ser un sol preparado por procedimientos convencionales de la técnica anterior en el que las partículas son densas, es decir, no porosas. En este caso, las partículas de sol resultantes del proceso de crecimiento estarán constituidas por un núcleo esférico de sílice densa rodeado de un revestimiento de sílice porosa. Los soles de este tipo en los que el tamaño de las partículas varía entre $15 \text{ m}\mu$ y $500 \text{ m}\mu$ son nuevos y están dentro de los límites del invento.

Como el revestimiento externo en los soles de este tipo es poroso, las partículas en general presentarán una relación S_t/S_c mayor de $1 + 0,1(d_p-5)$ cuando el volumen del revestimiento sea por lo menos igual al volumen del núcleo. Naturalmente el revestimiento poroso puede ser permeable o impermeable a las moléculas de nitrógeno, según el tratamiento dado al sol una vez completada la operación de crecimiento. La Figura 5 representa una partícula de un sol recién preparado o estabilizado con ácido que no contiene una capa externa densa y por lo tanto es permeable a las moléculas de nitrógeno: 1 indica la partícula en general; 7 indica el núcleo de



1 sílice densa; 6 indica generalmente el revestimiento
poroso; y 2 indica las partículas elementales densas
que se cree que constituyen el revestimiento poroso.
Un sol de este tipo presentará generalmente una rela-
5 ción S_t/S_c mayor de $1 + 0,1(d_s-5)$ cuando el volumen
del revestimiento sea por lo menos igual al volumen
del núcleo y también presentará en general una rela-
ción A_n/S_t comprendida entre $0,4 + 1,7 \frac{1}{d_s - 5}$ y 1.
La preparación de un sol de este tipo está ilustrada
10 en el Ejemplo 9. La curva L de la Figura 8 muestra la
velocidad de despolimerización del sol del Ejemplo 9.
El revestimiento poroso en un sol envejecido o tratado
térmicamente de este tipo tendrá una "piel" externa
densa de sílice y por lo tanto presentará generalmente
15 una relación de S_t/A_n mayor de $1 + 0,08(d_s-5)$ cuando
el volumen del revestimiento sea por lo menos igual al
volumen del núcleo. No obstante, como la piel externa
es penetrable por los iones hidroxilo, la relación
 S_t/S_c se mantendrá en un valor alto, generalmente por
20 encima de $1 + 0,1(d_s-5)$ cuando el volumen del revesti-
miento sea por lo menos igual al volumen del núcleo.

Para las instrucciones sobre la preparación de
los soles de sílice constituidos por partículas densas,
adecuados como soles de base en el procedimiento de cre-
25 cimiento de esta invención, remitimos a las siguientes



1 . patentes estadounidenses: Bird, 2.244.325; Bechtold y
Snyder, 2.574.902; Voorhees, 2.457.971; Rule 2.577.485;
Alexander, 2.750.345; Dirnberger 2.974.109; y Rule
3.012.972.

5 Como se ha indicado previamente, una importante
ventaja del método $\text{Si} + \text{NH}_4\text{OH}$ es que permite la manufac-
tura de soles con un contenido muy bajo en metal alcali-
no. Esto es muy importante para ciertas aplicaciones,
por ejemplo cuando el sol se va a utilizar para prepa-
10 rar un soporte de catalizador, puesto que el sodio ejer-
ce un efecto perjudicial sobre la actividad catalítica
en diversas aplicaciones. Por lo tanto, en las realiza-
ciones preferidas, los nuevos soles de este invento con-
tendrán una cantidad de metal alcalino inferior a 100
15 ppm, incluso mejor menor de 50 ppm de sodio u otro me-
tal alcalino, basado en el peso de la sílice seca. Na-
turalmente, los soles constituidos por partículas de sí-
lice densa preparados por los procedimientos de las pa-
tentes de la técnica anterior citadas inmediatamente
20 más arriba, contienen todos ellos cantidades importantes
de metales alcalinos y por lo tanto no pueden ser uti-
lizados cuando se desea un sol exento de metales alca-
linos.

25 Para analizar el contenido en sodio de un sol de
sílice se utiliza el siguiente procedimiento:



1 Se pesa en una bandeja de platino una muestra de
sol de sílice que se calcula que contiene entre 100 y
150 microgramos de sodio. Se añade sobre la muestra una
cantidad medida de H_2SO_4 concentrado del orden de 1-3 ml
5 y una cantidad medida (alrededor de 25 ml) de HF al 48 %.
Se prepara un reactivo en blanco utilizando las mismas
cantidades de H_2SO_4 y HF al 48 %.

 La muestra y el blanco se colocan después en un
baño de vapor y se calientan para que se desprenda el
10 SiF_4 de la muestra.

 A continuación la muestra y el blanco se calientan
en un mechero de laboratorio hasta desprendimiento de
humos de H_2SO_4 . Se continúa calentando hasta que queda
alrededor de 1 ml de H_2SO_4 .

15 Los residuos de la muestra y del blanco se lavan
después pasándolos de la bandeja a unos matraces volumé-
tricos de 100 ml. A continuación se llenan los matraces
hasta la marca con agua desionizada.

 Entonces se comparan la muestra y el blanco con
20 una serie de patrones por espectroscopía de absorción
atómica.

 Los nuevos soles descritos anteriormente pueden
secarse todos para dar polvos de sílice. Estos polvos
estarán constituidos por partículas de características
25 iguales a las descritas para las partículas de sol. Es-



JUL. 1967

1 tos polvos son también nuevos y están incluidos dentro
del invento. Las partículas en los polvos secos están,
en general, sorprendentemente libres de agregaciones y
por lo tanto son re-dispersables en agua. Hasta donde
5 llega el conocimiento del solicitante, esta es la pri-
mera vez que ha sido posible obtener un polvo re-disper-
sable a partir de un sol de sílice constituido por par-
tículas con un d_s comprendido entre 100 $m\mu$ y 500 $m\mu$.

En la preparación de los polvos puede utilizarse
10 cualquier método convencional de secado. Así, puede rea-
lizarse el secado por aplicación directa de calor y/o
vacío para evaporar el agua. También puede utilizarse
el secado por pulverización, secado en tambor o cual-
quier otro método de secado convencional. Para impedir
15 que se produzca un cambio en el valor de A_n y en el gra-
do de aglomeración durante su secado, el pH debe redu-
cirse previamente a un valor inferior a 4, preferiblemen-
te con una resina cambiadora de catión en forma ácida.

Debe observarse que es posible obtener información
20 muy útil sobre la naturaleza de las partículas de los
soles de este invento mediante examen en el microscopio
electrónico de secciones microtómicas de las partículas
de sol. En la preparación de una sección microtómica, el
procedimiento consiste en tratar el sol con una resina
25 cambiadora de catión, por ejemplo Dowex-50, secarlo en



1 una estufa y después dispersar las partículas en una re
sina epóxida. Entonces se toma una sección a través del
agregado de resina con una cuchilla de diamante y se rea
liza una micrografía electrónica (MGE) de la sección.

5 Una MGE de una partícula típica a 50.000 aumentos o más
semejara un racimo de uvas visto a distancia y esto apo
ya más la conclusión de que las partículas son aglomera
dos porosos de partículas elementales densas más peque
ñas. Las representaciones de las partículas de sílice
10 en las Figuras 1-5 de los dibujos están basadas en parte
en el aspecto de las MGE de las secciones microtómicas.
Este método de análisis solamente es útil para so
les formados por partículas de un d_s de 50 μ o mayor.
La estructura de las partículas más pequeñas se deduce
15 de la estructura observada en las partículas mayores y
de otros hechos basados en medidas del área superficial
y de la velocidad de despolimerización cáustica.

Los soles de sílice de este invento pueden ser
utilizados para diversos fines que ya son familiares a
20 los expertos en la técnica. Puede emplearse en el tra
tamiento de textiles como rayón, algodón y lana para
hacerlos resistentes a la suciedad. Pueden emplearse
en el tratamiento del papel para aumentar su rigidez o
para aumentar el contraste de los papeles de fotocopia.
25 La resistencia al deslizamiento de las ceras para sue



JUL. 1967

1 los puede mejorarse mediante la incorporación de los
 soles de este invento. El secado de los soles, espe-
 cialmente de los constituidos por partículas con un
5 diámetro medio superior a 150 μ y con un contenido
 muy bajo en metal alcalino da lugar a polvos que son
 particularmente adecuados para el moldeo a presión y
 la sinterización a temperatura elevada para formar
 cuerpos de sílice amorfa de gran resistencia.

10 Las partículas de sílice preparadas por los pro-
 cedimientos de este invento son útiles en la prepara-
 ción de catalizadores. Esto es especialmente cierto,
 ya que estas partículas pueden obtenerse con un conte-
 nido en sodio muy bajo; es sabido que el sodio ejerce
 un efecto adverso sobre la duración del catalizador.

15 Por lo tanto estas partículas pueden ser recubier-
 tas con un óxido metálico de aluminio, cromo, magnesio,
 galio, indio, talio, titanio, germanio, circonio, esta-
 ño, cerio, hafnio, torio, lantano, tierras raras o mez-
 clas de éstos, utilizando el procedimiento descrito en
20 la patente estadounidense 3.007.878. Por lo tanto las
 partículas revestidas pueden ser utilizadas como tales
 como catalizador o bien pueden ser impregnadas a con-
 tinuación con un material catalítico y utilizadas como
 catalizador. Los siguientes metales pueden ser aplica-
25 dos en forma de una sal soluble a las partículas recu-

17 JUL 1954



1 biertas y sometidos después a reducción en la forma ha
bitual: hierro, cobalto, níquel, platino, rodio, pala-
dio, rutenio, iridio, osmio y mezclas de los mismos.

5 Los catalizadores resultantes son útiles para
cualquier reacción en la que sean de utilidad los mate-
riales catalíticos empleados.

Anteriormente se han discutido otros métodos de
utilización de los soles y los expertos en la técnica
descubrirán todavía otros.

10 El invento será descrito ahora con más detalle
mediante ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 1

Preparación de silicio metálico

15 En un molino de bolas de acero forrado de caucho,
de 1 cuartillo (0,946 litros) de capacidad, que contie-
ne bolas de acero de 1/4" (6,3 mm) se introducen 207 g
de silicio metálico de un tamaño de partícula de 8 ma-
llas y menos. El análisis de este silicio metálico dá
99,03 % de Si, 0,02 % de Ca, 0,27 % de Al y 0,28 % de
20 Fe. El molino de bolas citado se hace girar a 100 rpm
aproximadamente, durante 16 horas. A continuación se se-
para la fracción fina del resto de metal y de las bolas
tamizándola a través de un tamiz de 40 mallas. Se obtie-
nen 186 g de material que atraviesa el tamiz de 40 mallas.
25 El tamaño medio de partículas de la fracción que atravie



JUL 1967

1 sa el tamiz de 40 mallas es aproximadamente 1-5 micras.
Los 186 g de silicio metálico de 40 mallas se activan
añadiéndolos lentamente sobre una solución agitada que
contiene 2100 ml de agua destilada y 300 ml de solución
5 acuosa al 48 % de ácido fluorhídrico reactivo. Cuando
se ha añadido todo el silicio metálico sobre la mezcla
agitada y ha cesado prácticamente el desprendimiento de
gases, se filtra la suspensión en un filtro de vacío. La
torta del filtro se lava después con agua destilada has-
10 ta que el pH del filtrado está comprendido entre 4 y 5.
Las trazas finales de agua se separan de la torta del
filtro por desplazamiento con acetona. A continuación la
torta se seca al aire durante un corto periodo y se guar-
da en un recipiente hermético para impedir que la super-
15 ficie activa vuelva a oxidarse. La desactivación de es-
te silicio metálico también se evita reduciendo al mí-
nimo el tiempo transcurrido entre esta etapa de prepara-
ción y el momento en que se comienza la alimentación a
la etapa de reacción.

20 Preparación de la base

El sol de sílice seleccionado para uso como base
en esta tanda es el producido por el procedimiento me-
jorado de oxidación de silicio de este invento. El pro-
cedimiento detallado está descrito en el Ejemplo 7. Es-
25 te sol contiene 17,8 % de SiO_2 y tiene un diámetro me-

11 JUL



1 dio superficial (d_s) de partículas igual a 97,8 $m\mu$. An
tes de su uso en esta tanda, el sol ha sido envejecido
a la temperatura ambiente y a un pH de 9,4 durante 42
días. Se introducen 197 g de este sol en un matraz de
5 12 litros provisto de un agitador y un condensador de
reflujo enfriado con hielo seco y acetona. Los gases que
salen de este condensador de reflujo se recogen y se con
ducen a un lugar seguro para la eliminación del hidróge
no producido. Sobre este sol de sílice se añaden 1550 g
10 de solución acuosa de hidróxido amónico, de calidad reac
tivo, que contiene alrededor del 27 % de NH_3 . Esta base
se enfría después a 12°C haciendo circular agua en un
baño de refrigeración alrededor del reactor y se añaden
lentamente 68 g de amoniaco activo. A continuación el
15 matraz de reacción se purga con nitrógeno para expulsar
el oxígeno y evitar así la formación de una mezcla ex
plosiva con el hidrógeno producido más tarde.

Etapas de reacción

20 La base anterior se calienta después a 22°C pasan
do agua templada por el baño de refrigeración del reac
tor y se comienza la adición de silicio metálico. El si
licio metálico se añade abriendo momentáneamente una
apertura en la vasija de reacción y añadiendo una peque
ña porción de producto cada 5 minutos. Estas porciones
25 de producto se miden para que sean iguales con objeto de



JUL 1967

1 conseguir una velocidad de adición prácticamente cons-
tante del silicio metálico activado, a lo largo de un
periodo de 4 horas. Media hora después de comenzar la
adición de silicio metálico se inicia la adición de
5 1240 g de hidróxido amónico a una velocidad constante,
de forma que este material se añada a lo largo de un
periodo de 3,5 horas.

La temperatura de la mezcla de reacción se man-
tiene entre 27° y 29°C mediante refrigeración externa
10 y la concentración de amoniaco en la mezcla de reac-
ción se mantiene prácticamente constante devolviendo
el reflujo condensado en el condensador de acetona -
hielo seco. Durante el periodo de reacción de 4 horas
la velocidad de desprendimiento de hidrógeno varía en
15 tre 1,0 litros por minuto y 1,36 litros por minuto.
La adición de silicio metálico y un hidróxido amónico
reactivo concluye 4 horas después de comenzar la pri-
mera adición de silicio metálico. Después de la últi-
ma adición de silicio metálico se prosigue la agita-
20 ción de la mezcla de reacción durante 50 minutos, en
cuyo momento ha cesado prácticamente el desprendimien-
to de hidrógeno. Después se filtra la mezcla de reac-
ción a través de papel Whatman nº 54 para separar el
silicio metálico que no ha reaccionado y las impurezas
25 que son insolubles en la mezcla de reacción.



1 Concentración

 A continuación se colocan dos litros de la mezcla de reacción anterior en un matraz de 3 litros, provisto de agitador, un condensador enfriado con agua a 4°C, un gran recéptáculo para el condensado y una fuente de vacío. El matraz de concentración se calienta con un baño de agua ligeramente caliente. La concentración se lleva a cabo a la presión autógena y la ebullición del sol de sílice se mantiene entre 26° y 30°C.

10 La concentración se realiza a volumen constante, introduciendo el resto de la mezcla de reacción a la misma velocidad con que son expulsados los vapores de la vasija de concentración. Cuando se ha introducido en el concentrador la totalidad de la mezcla de reacción, se añaden 750 g de agua destilada mientras prosigue la separación de vapor y se mantiene constante el volumen, con objeto de separar más amoniaco del sol de sílice. Una vez completada la adición de agua, se hierve el sol hasta 1500 ml aproximadamente, completando de esta

20 forma la operación de concentración. A continuación el sol de sílice se filtra a vacío a través de papel Whatman nº 5.

Rendimiento

 Esta tanda produce 1605 g de sol de sílice con un peso específico de 1,105 medido a 25°C, que es equi

25



1 valente a 17,4 % de SiO_2 .

Análisis

5 El sol de sílice tiene un pH de 9,4 medido a 25°C y la alcalinidad total del sol, calculada como tanto por ciento de NH_3 , es de 0,31 %. El sol se examina en el microscopio electrónico y el diámetro medio superficial (d_s) de las partículas se determina por la técnica descrita por Balthis en la patente estadounidense 2.614.995. d_s es igual a 207,4 $\text{m}\mu$ y la 10 uniformidad de tamaños de las partículas del sol es muy elevada, como indica el hecho de que el 95 % de las partículas examinadas en la micrografía electrónica tienen un diámetro comprendido entre 175 $\text{m}\mu$ y 240 $\text{m}\mu$.

15 El área superficial medida por valoración con hidróxido sódico (S_t) de este sol se determina por el método descrito en un artículo de George W. Sears, Jr. aparecido en Analytical Chemistry, Vol. 28, 1981-1983, Diciembre 1956. S_t es 794 m^2/g .

20 Una pequeña porción del sol de sílice anterior se diluye hasta una concentración comprendida entre 5 y 10 % de SiO_2 y después se desioniza mediante adición de la forma ácida de la resina cambiadora de ión "Dowex" 50, hasta un pH final de 3,3. A continuación se 25 separa la resina por filtración y este sol desioniza-



JUL 1967

1 do diluido se seca en una estufa de corriente de aire
durante unas 20 horas, a una temperatura de 100°C . Des
pues se determina el área superficial por adsorción
de nitrógeno (A_n) de este polvo seco mediante el méto
5 do dinámico descrito en la siguiente referencia: Nel-
sen, F.M. y Eggertsen, F.T., Analytical Chemistry,
1958, Vol. 30, 1387. Se halla que A_n vale $370 \text{ m}^2/\text{g}$ de
polvo seco.

Tratamiento y envejecimiento del sol

10 Este sol de sílice se divide en 4 porciones
iguales. La porción A se envejece como tal. La porción
B se desioniza con la forma ácida de la resina "Dowex"
50 hasta un pH de 3,25 y la resina se separa por fil-
tración. Se reduce aun más el pH del sol mediante la
15 adición de 1,1 ml de ácido nítrico al 20 %. El pH de
este sol tratado con ácido es de 1,35, medido a 25°C .
Una pequeña porción de este sol se seca directamente
en una estufa con corriente de aire, durante unas 20
horas a 100°C y se determina el área superficial por
20 adsorción de nitrógeno por el método antes descrito.
 A_n es igual a $367 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial por valo-
ración con sosa cáustica (S_t) de este sol se determina
por el método descrito anteriormente. S_t es $745 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 La porción C del sol original se coloca en un ma-
traz agitado, de 3 bocas, provisto de un condensador

11 JUL



1 de reflujo y calentado en un baño de vapor. Este sol
se mantiene a 90°C durante 3 horas y después se enfría
a la temperatura ambiente. El sol tratado térmicamen-
te resultante tiene un pH de 9,8 medido a 25°C y un
5 peso específico de 1,105 a 25°C. Una pequeña porción
de este sol tratado térmicamente se desioniza y se se-
ca en la forma descrita en "Análisis" anteriormente y
su área superficial por adsorción de nitrógeno es de
22 m²/g. El área superficial por valoración con sosa
10 cáustica del sol es 604 m²/g.

La porción D del sol original se trata con la
forma ácido de la resina "Dowex" 50 hasta que el pH
del sol se ha reducido a 3,25 y la resina se separa
por filtración. Una pequeña porción de este sol esta-
15 bilizado se seca en la forma descrita en "Análisis" y
el área superficial por adsorción de nitrógeno es de
370 m²/g. El área superficial por valoración con sosa
cáustica de este sol es 707 m²/g.

Unas muestras de cada uno de los cuatro soles
20 descritos se examinan en el microscopio electrónico y
se preparan secciones microtómicas de cada uno de los
povos secos, siguiendo el procedimiento descrito en
esta solicitud. Estas secciones microtómicas son foto-
grafiadas con ayuda del microscopio electrónico.

25 Todos los soles de sílice anteriores se guardan



JUL 1967

1 a la temperatura ambiente en vasijas de polietileno her-
méticamente cerradas. Después de 15 días de envejeci-
miento se obtienen los siguientes resultados: la porción
B tiene un área superficial con nitrógeno de $372 \text{ m}^2/\text{g}$;
5 la porción C, un área superficial con nitrógeno de $23 \text{ m}^2/\text{g}$;
y en la porción D, A_n es $356 \text{ m}^2/\text{g}$. Los soles se
examinan en el microscopio electrónico y también se pre-
paran secciones microtómicas de los polvos secos para
su examen al microscopio electrónico. Después de enveje-
10 cer durante 15 días más, se obtienen los siguientes re-
sultados: porción A, $A_n = 50 \text{ m}^2/\text{g}$; porción B, $A_n =$
 $410 \text{ m}^2/\text{g}$; porción C, $A_n = 26 \text{ m}^2/\text{g}$; porción D, $A_n =$
 $395 \text{ m}^2/\text{g}$. De nuevo se examinan los soles bajo el micros-
copio electrónico y también se examinan en este aparato
15 las secciones microtómicas de los polvos secos.

Además, se determinan las velocidades de despoli-
merización cáustica de los soles C y D después de 30 días
de envejecimiento por los métodos descritos por Balthis
en la patente estadounidense 2.614.995 y los resultados
20 están indicados en la Figura 8, curva J y en la Figura 6,
curva E, respectivamente.

Después de 33 días adicionales de envejecimiento
se obtienen los siguientes resultados: porción A, $S_t =$
 $646 \text{ m}^2/\text{g}$; porción B, $S_t = 736 \text{ m}^2/\text{g}$; porción C, $S_t = 530$
25 m^2/g y porción D, $S_t = 675 \text{ m}^2/\text{g}$.



1 EJEMPLO 2

Preparación de silicio metálico

5 En el molino de bolas descrito en el Ejemplo 1 se introducen 207 g de silicio metálico, de un tamaño de partícula de 8 mallas y menor. El análisis de este silicio metálico da 97,51 % de Si, 1,01 % de Fe, 0,05 % de Ca y 0,44 % de Al. Este metal se muele en el molino de bolas durante 20 horas en la forma descrita en el Ejemplo 1 y las fracciones finas se separan tamizando a través de un tamiz de 40 mallas. Se producen 158 g del material de 40 mallas. Este silicio metálico molido se combina con 37 g del metal de la misma pureza que ha sido molido en una tanda previa. Los 195 g de silicio metálico de 40 mallas se activan añadiéndolos sobre 2100 ml de agua destilada en una vasija agitada, resistente a la corrosión y añadiendo después lentamente 300 ml de solución acuosa al 48 % de ácido fluorhídrico reactivo. Cuando ha cesado prácticamente el desprendimiento de gases de la suspensión activada, esta se filtra, se lava y se almacena en la forma descrita en el Ejemplo 1.

15 Etapa de reacción

20 En un matraz de 12 litros provisto de agitador, condensador de reflujo enfriado con hielo seco - acetona y un baño de refrigeración y/o calefacción, se introducen 6140 ml de solución acuosa de hidróxido amónico reaco-



JUL 1967

1 tivo. Se ajusta la temperatura de este hidróxido amónico
 co a 17°C y la adición de silicio metálico se inicia y
 lleva a cabo en una forma similar a la descrita en el
 Ejemplo 1. Durante la etapa de reacción no se añade nin
5 guna cantidad adicional de hidróxido amónico. La tempe-
 ratura de la mezcla de reacción se mantiene entre 17° y
 21,5°C haciendo uso del baño de refrigeración y la con-
 centración de amoniaco en la mezcla de reacción se man-
 tiene devolviendo a la misma el reflujo del condensador
10 de hielo seco y acetona. Durante el periodo de reacción
 de 4 horas, el caudal de hidrógeno desprendido varía en-
 tre 0,77 litros/minuto y 1,41 litros/minuto. Una vez com-
 pletada la adición del silicio metálico, se prosigue la
 agitación de la mezcla reaccionante durante 6 horas más.
15 A continuación se filtra la mezcla de reacción a través
 de un lecho de "Hi flo Super Cel" soportado sobre un
 coadyuvante de filtración "Solka-Floc". Este filtrado se
 filtra de nuevo a vacío a través de papel Whatman nº 54.
 Concentración

20 La evaporación a volumen constante se realiza en
 forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, manteniendo
 la temperatura del sol de sílice en ebullición entre 19°
 y 32°C. No se agrega agua destilada adicional después de
 haber introducido en el concentrador la totalidad de la
25 mezcla de reacción y el sol se concentra por ebullición



1 a 1700 ml. El sol de sílice concentrado se filtra a va
ció a través de papel Whatman n° 42.

Rendimiento

5 Esta tanda produce 1940 g de sol de sílice con un
peso específico de 1,108 a 25°C, que es equivalente al
17,8 % de SiO₂.

Análisis

10 Este sol de sílice tiene un pH de 9,9 a 25°C y una
alcalinidad total, en tanto por ciento de NH₃, de 0,73 %
El d_g determinado en la forma descrita en el Ejemplo 1 es
96,3 mμ. El valor de S_t, determinado por el mismo méto-
do descrito en el Ejemplo 1, es 1,195 m²/g mientras que
el área superficial por adsorción de nitrógeno A_n es
417 m²/g.

Tratamiento del sol

15 Este sol de sílice se divide en cuatro porciones
iguales y la porción A se reserva para su uso ulterior.
La porción B se desioniza con la forma ácida de la re-
sina "Dowex" 50 hasta un pH de 3,45 y la resina se sepa-
20 ra por filtración. Más tarde se reduce el pH de este sol
todavía más mediante la adición de 5,15 ml de ácido ní-
trico al 20 %. El pH de este sol tratado con ácido es
1,50, medido a 25°C. El área superficial, determinada
por adsorción de nitrógeno, de este sol tratado con áci-
25 do es 400 m²/g. El valor de S_t para este sol es de 819



JUL. 1967

1 m^2/g . La porción C del sol original se coloca en un ma-
traz de fondo redondo de tres bocas y 1 litro de capa-
5 cidad, provisto de agitador y condensador de reflujo.
Este sol se calienta en un baño de vapor a $90^{\circ}C$ y se
mantiene a esta temperatura durante 3 horas, después
de lo cual se enfría a la temperatura ambiente. El peso
específico de este sol tratado térmicamente es 1,103 a
25 $^{\circ}C$, lo que equivale a 17,0 % de SiO_2 . El valor de A_n
para este sol es de 50 m^2/g y el de S_t de 784 m^2/g .

10 La porción final del sol original, porción D, se
desioniza con la forma ácida de la resina "Dowex" 50
hasta un pH de 3,45 y después la resina se separa por
filtración. El valor de A_n en este sol desionizado es
de 405 m^2/g y el de S_t de 851 m^2/g . El peso específico
15 de este sol es 1,097 a $25^{\circ}C$, lo que equivale a 16,2 %
de SiO_2 .

EJEMPLO 3

Preparación de silicio metálico

20 El análisis del silicio metálico utilizado en es-
te Ejemplo da 99,03 % de Si, 0,02 % de Ca, 0,27 % de Al
y 0,28 % de Fe. Una porción de 200 g de la fracción que
atraviesa el tamiz de 40 mallas de este silicio metálico,
molido en un molino de bolas de forma similar a la des-
crita en el Ejemplo 1, se activa en la forma descrita en
25 el Ejemplo 2.



1 Etapa de reacción

5 En la forma descrita en el Ejemplo 2 se cargan
en el reactor 6140 ml de solución acuosa de hidróxido
amónico reactivo. La reacción se lleva a cabo como en
el Ejemplo 2, a excepción de que la temperatura de la
mezcla de reacción se mantiene entre 24°C y 29°C a lo
largo del periodo de reacción de 4 horas. La velocidad
de desprendimiento de hidrógeno varía entre 0,89 litros/
minuto y 2,5 litros/minuto. Igual que en el Ejemplo 1,
10 la agitación se prosigue solamente durante 50 minutos
después de la última adición de silicio metálico. A con-
tinuación la mezcla de reacción se filtra a través de
papel Whatman nº 54 para separar el silicio metálico
que no ha reaccionado y las impurezas que son insolu-
bles en la mezcla de reacción.
15

Concentración

20 La concentración y la filtración final de esta
tanda se realizan en la forma descrita en el Ejemplo 2,
obteniéndose 1856 g de sol de sílice que contiene el
18,6 % de SiO₂.

Análisis

pH 9,98 a 25°C. Alcalinidad total como porcenta-
je de amoníaco, 0,62 %. A_n, 356 m²/g. S_t, 920 m²/g.

Tratamiento del sol

25 Una porción de 1715 g del sol anterior se desio-



JUL. 1967

1 niza con la forma ácida de la resina "Dowex" 50 hasta
un pH de 3,45. La resina se separa del sol por filtra
ción, dando así 1732 g de sol con un peso específico
de 1,103 a 25°C. Esto es equivalente a 16,6 % de SiO₂.
5 Se determina que el valor de A_n para este sol desioni-
zado es de 356 m²/g y el de S_t de 742 m²/g. La microgra-
fía electrónica indica que este sol posee un diámetro
medio superficial de 49,3 mμ. La velocidad de despoli-
merización cáustica de este sol desionizado está indica-
10 da en la Figura 6, curva F. Se determina que el conteni-
do total en sodio de este sol es de 5 partes por mi-
llón de partes de sol. El contenido en hierro es de 3
partes por millón de sol.

EJEMPLO 4

15 Preparación de silicio metálico

En la forma descrita en el Ejemplo 2 se activan
200 g del mismo silicio metálico utilizado en el Ejem-
plo 3.

Preparación de la base

20 El sol de sílice seleccionado para uso como base
en esta tanda es el sol desionizado producido en el
Ejemplo 3. En un matraz de 12 litros provisto de agita-
dor y de condensador de reflujo enfriado con hielo se-
co - acetona, se introducen 215 g de este sol desioniza-
25 do recién preparado. Este reactor se ventila y purga en



1 la forma descrita en el Ejemplo 1. Se añaden al reaco-
tor 1760 ml de solución acuosa de hidróxido amónico
reactivo y la base se enfría a 10°C haciendo circular
5 agua de refrigeración a través del baño que rodea al
reactor. Se añaden lentamente 77 g de amoniaco anhidro.

Etapa de reacción

La reacción se lleva a cabo en la forma descrita
en el Ejemplo 1, a excepción de que la base se calien-
ta previamente a 25°C antes de comenzar la adición de
10 silicio metálico. También la cantidad de hidróxido amó-
nico añadida para diluir en esta tanda es de 7280 ml.
Durante el periodo de reacción la temperatura se man-
tiene entre 25° y 30°C y el caudal del hidrógeno des-
prendido varía entre 1,0 litros/minuto y 1,1 litros/mi-
15 nuto.

Concentración

La concentración de este sol de sílice y la fil-
tración final se llevan a cabo en la forma descrita en
el Ejemplo 2. Se obtienen 1772 g de sol que contiene
20 18 % de SiO₂.

Análisis

pH 9,1 a 25°C. Alcalinidad total, como porcenta-
je de NH₃, 0,38 %. A_n, 377 m²/g. S_t 917 m²/g. d_B, 97,3 mμ.

25



JUL. 1967

1

EJEMPLO 5

Preparación de silicio metálico

El análisis del silicio metálico utilizado en esta tanda da 98,9 % de Si, 0,34 % de Fe, 0,08 % de Ca y 0,28 % de Al. Una porción de 195 g de este silicio metálico, molido en la forma descrita en el Ejemplo 1, se activa en la forma descrita en el Ejemplo 2.

Preparación de la base

El sol de sílice utilizado en la preparación de la base de esta tanda se prepara por el procedimiento mejorado de oxidación de silicio de este invento. Este sol contiene 18,3 % de SiO_2 y tiene un diámetro medio superficial (d_g) de 8μ aproximadamente. El sol se ha envejecido a la temperatura ambiente durante 40 días, a un pH de 9,6, antes de su uso en esta tanda. Se colocan 40,4 g de este sol en el reactor descrito en los Ejemplos anteriores y se añaden 6140 ml de solución acuosa de hidróxido amónico reactivo.

Etapa de reacción

La reacción se lleva a cabo en la forma descrita en el Ejemplo 2 anterior sin adición de hidróxido amónico de dilución. La temperatura de reacción varía entre 19 y 29°C. Antes de filtrar la mezcla de reacción, se saca una pequeña muestra y después de filtrar se determina la alcalinidad total, como porcentaje de NH_3 y



1 resulta ser del 25,8 % de NH_3 . También se saca una pe-
queña porción, se filtra cuidadosamente y se determina
el tamaño de partícula d_g utilizando el microscopio
electrónico. El valor de d_g antes de la concentración
5 es de 48,7 $\text{m}\mu$.

Concentración

Esta tanda se concentra a 1700 ml aproximadamen-
te en la forma descrita en los Ejemplos anteriores. El
sol de sílice resultante contiene 13,5 % de SiO_2 y tie-
10 ne un peso total de 1884 g.

Análisis

pH 9,35 a 25°C. Alcalinidad total como porcentaje
de NH_3 , 0,22 %. Viscosidad a 25°C, 1,77 cps. A_n , 336
 m^2/g , d_g , 50,0 $\text{m}\mu$. Sodio total 10 ppm, Fe total 4,2
15 ppm y Ca total 2,4 ppm.

EJEMPLO 6

Preparación de silicio metálico

En la forma descrita en el Ejemplo 2 se preparan
187 g de la fracción de 40 mallas del mismo metal uti-
20 lizado en el Ejemplo 2.

Etapa de reacción

En la vasija de reacción descrita en los ejemplos
anteriores se introducen 5600 ml de agua destilada y
3100 ml de solución acuosa de hidróxido amónico reacti-
25 vo. El hidróxido amónico anterior, que contiene alrede-



JUL 1967

1 dor del 9 % de NH_3 , se calienta previamente a 27°C an-
tes de comenzar la adición de silicio metálico. La reac-
ción se lleva a cabo después en la forma descrita en el
Ejemplo 2. La temperatura de reacción se mantiene entre
5 27° y 29°C . Después la mezcla de reacción se filtra pa-
ra separar los materiales que no han reaccionado.

Concentración

10 La concentración de este sol de sílice se realiza
en la forma descrita en el Ejemplo 2, variando la tempe-
ratura del sol de sílice en ebullición entre 23° y 28°C .
El sol se concentra a 790 ml aproximadamente. Con esto
se obtienen 940 g de sol con un peso específico de 1,211
a 25°C , equivalente al 31,1 % de SiO_2 . Este sol concen-
trado se filtra a través de "Solka-Floc" con soporte de
15 papel de filtro Whatman nº 54. Durante la filtración se
produce cierta dilución y el sol resultante tiene una
concentración de SiO_2 de 17,4 %.

Análisis

A_n , 349 m^2/g . S_t , 787 m^2/g . d_s , 16,1 $\text{m}\mu$.

20 Tratamiento y envejecimiento del sol

Este sol se divide en dos porciones. La porción A
se envejece como está. La porción B se coloca en un ma-
traz de tres bocas, de 1 litro de capacidad, provisto
de agitador y condensador de reflujo y el matraz se in-
25 troduce en un baño de vapor. Este sol se calienta duran-



1 te 6 horas a una temperatura comprendida entre 91° y
95°C y después se enfría a la temperatura ambiente. El
área superficial por adsorción de nitrógeno (A_n) de este
sol tratado térmicamente es de 276 m²/g. S_t vale
5 490 m²/g. El pH es de 9,4 a 25°C. Se determina la ve-
locidad de despolimerización cáustica de este sol, in-
dicándose los resultados en la Figura 6, curva I. Véa-
se también la Figura 5, curva D, para la velocidad de
despolimerización cáustica de la porción A de este sol
10 antes del envejecimiento.

La porción A se envejece a la temperatura ambien-
te durante 28 días y se obtienen los siguientes resulta-
dos en el análisis: d_s , 16,1 m μ ; A_n 305 m²/g; S_t , 681
m²/g. En la Figura 6, curva C, está representada la ve-
15 locidad de despolimerización cáustica de este sol enve-
jecido. La curva H de la Figura 6 muestra la velocidad
del mismo sol después de 40 días de envejecimiento.

EJEMPLO 7

Preparación de silicio metálico

20 En la forma descrita en el Ejemplo 2 se activan
200 g de silicio metálico de 40 mallas molido en la mis-
ma forma que en el Ejemplo 1. El análisis de este metal
antes de ser molido da 1,01 % de Fe, 0,05 % de Ca, 0,44 %
de Al y 97,5 % de Si.

25



1967

1 Etapas de reacción

En la vasija de reacción descrita en los ejemplos anteriores se introducen 6140 ml de solución acuosa de hidróxido amónico reactivo. Este hidróxido amónico que
5 contiene alrededor del 27 % de NH_3 , se enfría a 14°C antes de comenzar la adición de silicio metálico. Después la reacción se lleva a cabo como en el Ejemplo 2. La temperatura de reacción se mantiene entre 14° y 20°C . A continuación se filtra la mezcla de reacción.

10 Concentración

La concentración de este sol se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 2, variando la temperatura del sol de sílice en ebullición entre 18° y 31°C . Se filtra el sol concentrado que contiene el 17,8 % de SiO_2 y tiene un peso total de 1695 g.

15 Análisis

pH 9,4 a 25°C . Alcalinidad total como porcentaje de NH_3 0,44 %. A_n , 415 m^2/g . d_s , 97,8 $\text{m}\mu$.

EJEMPLO 8

20 Preparación de silicio metálico

En la forma descrita en el Ejemplo 2 se activan 50 g de silicio metálico de 40 mallas molido como se indica en el Ejemplo 1.

Preparación de la base

25 El sol de sílice utilizado en la base de esta



1 tanda se prepara por el procedimiento mejorado de oxi-
dación del silicio metálico de este invento. Este sol
contiene 16 % de SiO_2 y el diámetro medio superficial
de sus partículas es igual a 97,8 μ . Este sol ha sido
5 envejecido a la temperatura ambiente y a un pH de 9,4
durante 70 días antes de su uso en esta tanda. Se car-
gan 446 g de este sol en el reactor descrito en el Ejem-
plo 2, se añaden 925 ml de solución acuosa de hidróxido
amónico reactivo sobre el sol de sílice y esta base se
10 enfria a 12°C. A continuación se añaden lentamente 147 g
de amoniaco anhidro sobre la base enfriada y el matraz
de reacción se purga después con nitrógeno.

Etapas de reacción

15 Los 50 g de silicio metálico activado se añaden
sobre la base a lo largo de un periodo de 1 hora en la
forma descrita en el Ejemplo 1. La temperatura de la
mezcla de reacción se mantiene entre 25° y 30°C y el
caudal de hidrógeno desprendido varía entre 0,68 y
1,0 litros/minuto. Quince minutos después de comenzar
20 la adición del silicio metálico a la mezcla de reacción,
se inicia la adición de 1390 ml de hidróxido amónico a
velocidad constante. El hidróxido amónico acuoso se
añade a una velocidad tal que al cabo de 45 minutos se
haya añadido la cantidad total; de esta forma la adi-
25 ción de silicio metálico y de hidróxido amónico adicio-



JUL 1967

1 nal se completan al mismo tiempo. Una vez terminada la
 adicción anterior, se continúa agitando la mezcla de
 reacción durante 16 horas y después se filtra para se-
5 parar las impurezas insolubles y el silicio metálico
 que no ha reaccionado como se ha descrito en el Ejem-
 plo 1.

Concentración

 Una pequeña porción de la mezcla de reacción fil-
 trada se coloca en un matraz de fondo redondo de 1 li-
10 tro, provisto de un agitador y un tubo aspensor. Esta
 mezcla se lava con nitrógeno durante 10 horas para ex-
 pulsar el exceso de amoníaco. Después de lavada esta
 muestra se desioniza con "Dowex" 50W hasta un pH de 3,1
 y la resina se separa del sol de sílice por filtración.

15 Análisis

 Este sol de sílice desprovisto de amoníaco y des-
 ionizado tiene un peso específico de 1,038, equivalente
 a 6,7 % de SiO_2 . El pH es 3,1 a 25°C. A_n es 325 m^2/g .
 d_s , 122 $\text{m}\mu$. S_t , 695 m^2/g . La velocidad de despolime-
20 rización cáustica de este sol se determina y se indica
 en la Figura 8, curva K.

EJEMPLO 9

Preparación de silicio metálico

 Se activan 195 g de la fracción de 40 mallas de
25 silicio metálico en la forma descrita en el Ejemplo 2.



1 Preparación de la base

 El sol de sílice utilizado en esta base se prepara por el método descrito por Rule en la patente estadounidense nº 3.012.972. Este sol de sílice contiene
5 51,5 % de SiO₂ y el diámetro superficial medio de las partículas es 56,9 m μ . Este sol se ha estabilizado con hidróxido amónico y tiene un pH de 8,55 a 25°C. En el reactor descrito en el Ejemplo 1 se colocan 65 g de este sol y se añaden 1980 ml de solución acuosa de hidróxido amónico reactivo. A continuación se enfría la
10 base a 10°C y se añaden lentamente 25 g de amoníaco anhidro. Después el reactor se purga con nitrógeno.

Etapa de reacción

 La base anterior se calienta después a 25°C pasando agua ligeramente caliente por el baño de refrigeración del reactor y a continuación se inicia la adición de silicio metálico activado. El silicio metálico se añade a lo largo de un periodo de 4 horas, como se describe en el Ejemplo 1. Quince minutos después de comenzar la adición de silicio metálico, se inicia la
15 adición de 6825 g de hidróxido amónico a velocidad constante. La velocidad de adición del hidróxido amónico se controla de forma que se completa en un periodo de 225 minutos. De esta forma, la adición de silicio metálico y de hidróxido amónico se completan al mismo
20
25



JUL. 1967

1 tiempo. La temperatura de la mezcla de reacción se man-
tiene entre 25° y 30°C por refrigeración externa. Se
completa la reacción y se filtra en la forma descrita
en el Ejemplo 1.

5 Concentración

La concentración de esta tanda se realiza en la
forma descrita en el Ejemplo 2, obteniéndose 2028 g
de sol de sílice que contiene 18,5 % de SiO₂.

Análisis

10 pH 9,0 a 25°C. A_n, 374 m²/g. d_s, 155 mμ. Alca-
linidad total como porcentaje de NH₃, 0,31 %. La for-
ma de la curva de despolimerización cáustica de este
sol está indicada en la Figura 8, curva I. Las seccio-
nes microtómicas del polvo seco son semejantes a las
15 mostradas en la Figura 5.

EJEMPLO 10

Preparación de silicio metálico

Se activan 308 g de silicio metálico molido de
40 mallas en la forma descrita en el Ejemplo 2.

20 Preparación de la base

El sol de sílice utilizado como base en esta tan-
da es similar al sol preparado en el Ejemplo 1. Este
sol contiene 20,0 % de SiO₂ y tiene un diámetro medio
superficial (d_s) de 214 mμ. En un reactor de 22 li-
25 tros equipado como se ha descrito en el Ejemplo 1 se



1 colocan 363 g de este sol recién preparado. Se añaden
al reactor 1383 g de solución acuosa de hidróxido amó-
nico reactivo y el contenido se enfría a 10°C. A con-
5 tinuación se añaden lentamente 134 g de amoniaco anhi-
dro. El reactor se purga con nitrógeno.

Etapa de reacción

La base anterior se calienta a 25°C pasando agua
ligeramente caliente por el baño de refrigeración del
reactor y se comienza la adición de silicio metálico.
10 Los 308 g de silicio metálico activado se añaden en la
forma descrita en el Ejemplo 1 pero el periodo de reac-
ción se prolonga a 6,5 horas. Quince minutos después
de comenzar la adición de silicio metálico, se inicia
la adición de 12.520 g de hidróxido amónico reactivo a
15 velocidad constante, de forma que este material se aña-
de a lo largo de un periodo de 6,25 horas.

La temperatura de la mezcla de reacción se man-
tiene entre 25 y 30°C mediante refrigeración externa.
Una vez terminada la adición de silicio metálico y de
20 hidróxido amónico, la tanda se termina en la forma des-
crita en el Ejemplo 1.

Concentración

En esta tanda la concentración se lleva a cabo
en una vasija de 5 litros y la evaporación a volumen
25 constante se realiza a un nivel de 4000 ml aproxima-



1967

1 mente. La evaporación se produce prácticamente como
en el Ejemplo 2, manteniéndose la temperatura del sol
de sílice en ebullición entre 24° y 30°C. Después de
haber introducido en el concentrador la totalidad de
5 la mezcla de reacción, el sol de sílice se concentra
a ebullición hasta 3000 ml aproximadamente. Se obtie-
nen 3330 g aproximadamente de un sol de sílice. El d_s
de este sol es de unas 450 $m\mu$.

EJEMPLO 11

10 Preparación de silicio metálico

El silicio metálico utilizado en esta tanda con-
tiene 97,82 % de Si, 0,01 % de Ca, 0,38 % de Al y 1,14 %
de Fe. Se activan 184 g del metal molido de 40 mallas
en la forma descrita en el Ejemplo 2.

15 Preparación de la base

El sol de sílice utilizado en esta tanda se pre-
para por el procedimiento descrito por Alexander en la
patente estadounidense 2.750.345. Este sol contiene
15 % de SiO_2 y tiene un diámetro superficial medio (d_s)
20 de 7 $m\mu$. Se colocan 206 g de este sol en el reactor
de 22 litros descrito en el Ejemplo 10. Se añaden al
reactor 16320 ml de solución acuosa de hidróxido amó-
nico reactivo y el contenido se enfría a 10°C. A conti-
nuación se añaden lentamente 76 g de amoniaco anhidro.

25



1967

1 Etapa de reacción

La base anterior se calienta a 25°C pasando agua ligeramente caliente por el baño de refrigeración del reactor. Los 184 g de silicio metálico activado se añaden a lo largo de un periodo de 4 horas como se describe en el Ejemplo 1. Durante el periodo de reacción no se añade ninguna cantidad adicional de hidróxido amónico. La temperatura de reacción se mantiene entre 25° y 29°C. Una vez terminada la adición del silicio metálico, esta tanda se completa en la forma descrita en el Ejemplo 1.

Esta tanda se concentra como se ha descrito en el Ejemplo 2 y se obtienen aproximadamente 1930 g de sol de sílice.

15 La forma de la curva de despolimerización cáustica de este sol es semejante a la forma de la curva I en la Figura 8, indicando que las partículas están compuestas por un núcleo esférico de sílice densa rodeado de un revestimiento de sílice porosa.

20 EJEMPLO 12

Se colocan 804 g de silicio metálico comercial de 8 mallas y menos en un triturador de arena discontinuo de 1,1 litros de capacidad y 4 pulgadas (10 cm) de diámetro interno, provisto de dos discos de nylon de 3 pulgadas (7,5 cm) de diámetro externo montados en



1 el eje. Antes de cargar el silicio metálico anterior
se saca del molino el medio de molienda con arena. De
esta forma el silicio metálico se utiliza como reacti
vo y como medio de molienda. En la patente estadouni-
5 dense 2.581.414 de Hochberg se describen molinos de
este tipo.

Preparación de la base

El sol de sílice utilizado como base en esta mez
cla se prepara por el procedimiento mejorado de oxida-
10 ción de silicio metálico de este invento. Este sol con
tiene 16,9 % de SiO_2 y tiene un diámetro medio super-
ficial de $10 \text{ m}\mu$ aproximadamente. El sol se ha enveje-
cido a la temperatura ambiente y a un pH de 8,8 duran-
te 130 días antes de su uso en esta tanda. Se añaden
15 15,6 g de este sol sobre 330 ml de solución acuosa de
hidróxido amónico reactivo y se mezcla bien.

Etapa de reacción

El triturador y su carga de silicio metálico se
purgan con nitrógeno. A través de la camisa del moli-
no se pasa agua de refrigeración a 19°C . Tan pronto co
20 mo se ha añadido al triturador la base preparada ante-
riormente, comienza a girar el eje a 1700 rpm. La mo-
lienda y la reacción se dejan proseguir durante 30 mi-
nutos. Inmediatamente se filtra la mezcla de reacción
25 y el gran exceso de silicio metálico se lava con agua



JUL 1967

1 sobre el filtro.

Este sol diluido se concentra en la forma descrita en los ejemplos anteriores hasta un volumen de 200 ml aproximadamente. El sol concentrado contiene 7 % de SiO_2 y el d_s de este sol es de unas 20 $m\mu$.

5

10

15

20

25



1967

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un procedimiento mejorado para la preparación de soles de sílice por oxidación de silicio metálico en solución acuosa de amoníaco que consiste en: introducir una solución acuosa de hidróxido amónico en una vasija de reacción adecuada provista de un condensador de reflujo; añadir gradualmente sobre la solución silicio metálico activo, permitiendo que el silicio metálico reaccione con el agua para formar sílice, refluyendo el amoníaco a la vasija de reacción y, en caso necesario, añadiendo amoníaco adicional para mantener la concentración de amoníaco en la vasija prácticamente constante; añadir agua a medida que sea necesario para mantener la concentración de sílice en la vasija de reacción por debajo del 20 % en peso, basado en la solución exenta de amoníaco; y proseguir la adición hasta que se obtiene un sol de sílice con partículas del tamaño deseado, comprendido entre 40 m μ y 120 m μ de d._s.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la concentración de amoníaco en la vasija, antes de comenzar la adición de silicio metálico, está comprendida entre el 25 y el 30 % en peso y la concentración de amoníaco se mantiene prácticamente constante a un valor del mismo orden durante toda la adición.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en



1 el que el silicio metálico está en forma de partículas
de un tamaño comprendido entre unas 0,5 y 10 micras y
es activado antes de la adición mediante lavado con
una solución acuosa de ácido fluorhídrico y donde la
5 velocidad de alimentación del silicio metálico está com-
prendida entre 1×10^{-5} y 2×10^{-4} gramos por minuto
por gramo de mezcla de reacción.

10 4. Un procedimiento según la Reivindicación 3,
en el que la temperatura de la mezcla de reacción se
mantiene entre 15° y 25°C durante toda la adición.

15 5. Un procedimiento según la Reivindicación 4,
en el que la concentración de sílice en la mezcla de
reacción se mantiene por debajo del 10 % en peso, apro-
ximadamente, sobre la base de solución exenta de amonia-
co, durante la adición.

20 6. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la patente de invención que se soli-
cita: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PREPARACION
DE SOLES DE SILICE POR OXIDACION DE SILICIO METALICO".

20

25

342904



1 - Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de sesenta-
y-ocho páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 11 de julio de 1.967

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

342904



967

FIG. 1 FIG. 2

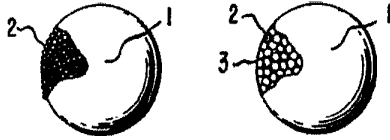


FIG. 4

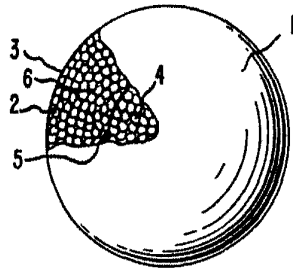


FIG. 3 FIG. 5

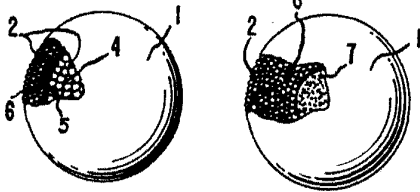


FIG. 8

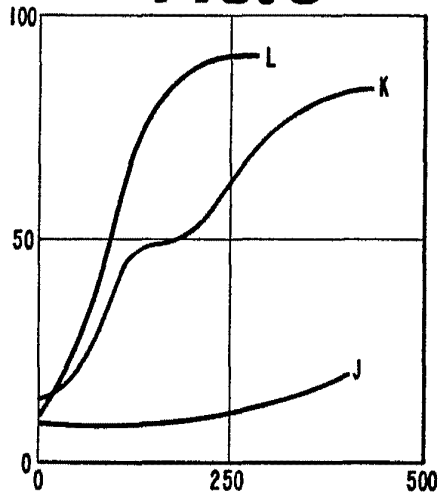


FIG. 6

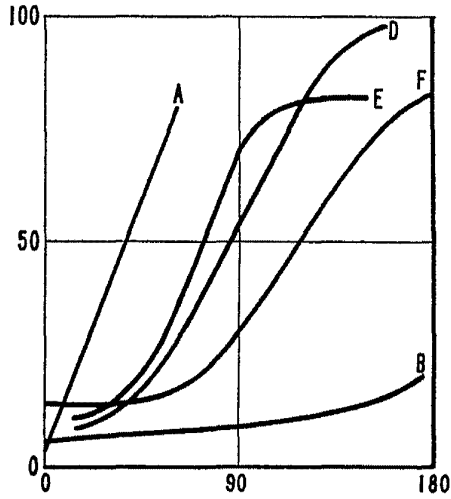
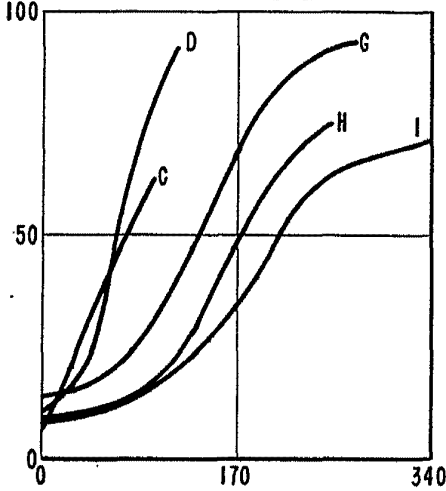


FIG. 7



ESCALA VARIABLE
MADRID, 11 DE Julio DE 1967
BERNARDO UNGRÍA
P. P.