



748500

B o i D 13/00,39/18

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD
INGLESA, RESIDENTE EN MONSANTO HOUSE - 10-18 VICTORIA
STREET - LONDRES S.W.1 - INGLATERRA,

s o b r e

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES
COLOIDALES ACUOSAS".



Este invento se refiere a mejoras en la producción de composiciones coloidales acuosas, en particular a mejoras en la producción de soles acuosos de sílice concentrados.

- 5.- Los soles acuosos de sílice tienen una variedad de aplicaciones, siendo utilizados por ejemplo en el tratamiento de los productos textiles y como agentes aglomeradores en la producción de refractarios cerámicos. La estabilidad de tales soles es una función de su concentración
- 10.- y ha sido cuestión de importancia comercial en relación con el suministro y transporte de los materiales que originalmente solamente estaban disponibles en formas relativamente diluídas. En los últimos años, se ha logrado un considerable progreso hacia la obtención de soles estables
- 15.- conteniendo concentraciones más altas de sílice coloidal y en la actualidad se dispone comercialmente de soles conteniendo más del 50% por peso de sílice. Los métodos conocidos para producir soles de sílice comprenden la producción de un sol inicial, relativamente diluído, y el progreso
- 20.- ha consistido por lo tanto en conseguir métodos para concentrar soles de sílice durante los cuales y después de ellos la estabilidad del sol se conserve. El presente invento aporta un nuevo método de reducir el contenido de agua de los soles de sílice diluídos con vistas a mejorar
- 25.- la economía de suministrar tales materiales, siendo utilizables los soles concentrados así obtenidos para ciertas aplicaciones o diluibles para dar soles estables de más baja concentración si se desea.
- 30.- La mejora del invento es el de la concentración de un sílice acuoso, en el que el sol se concentra y el



agua o una solución acuosa se sitúan respectivamente en dos compartimentos separados por una membrana permeable para las moléculas de agua pero no para las partículas coloidales del sílice, siendo tal la disposición que hay un transporte neto de agua desde el sol.

5.-

En una forma preferida de realización, el líquido del segundo compartimento es agua y el caudal neto del agua fuera del sol se efectúa aplicando presión a este último. En una forma alternativa de realización, el líquido del segundo compartimento es una solución, de una sal por ejemplo, de tal concentración que el caudal neto de agua en ausencia de presión aplicada exteriormente, va desde el sol a la solución en virtud de la osmosis.

10.-

Las membranas que pueden ser utilizadas en el procedimiento del invento comprenden las de nitrocelulosa, celulosa, acetato de celulosa y de resinas complejas poliiónicas hechas haciendo reaccionar polielectrolitos catiónicos y aniónicos para producir una estructura de eslabonamiento transversal iónica. Una membrana de nitrocelulosa típica puede ser hecha vertiendo una solución al 3% de una nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno de 10'8 a 11% en una mezcla de éter y alcohol (75:25 partes por volumen) en una superficie horizontal para formar una capa de grueso uniforme y permitiendo después que los disolventes se evaporen bajo condiciones controladas. A un cierto contenido residual de disolvente, la película fragua en un gel, que después es estabilizado con agua y lavado para eliminar el disolvente restante. Las membranas de acetato de celulosa, pueden ser hechas por vaciado de una solución concentrada de acetato de celulosa y plastificador en un disolvente

15.-

20.-

25.-

30.-



volátil tal como acetona. Las membranas que han resultado satisfactorias en la práctica comprenden las microporosas existentes comercialmente vendidas bajo los nombres Sartorius y Millipore. El acetato de celulosa es el material preferido de membrana.

5.-

Pueden utilizarse en el procedimiento del invento las membranas con una gama de porosidades y espesor. La porosidad óptima en cualquier caso particular está relacionada con el tamaño de partícula medio del sol de sílice a concentrar y puede ser determinada por una experimentación relativamente sencilla. Las membranas con un espesor de

10.-

0'0508 a 0'1016 mm. han sido halladas adecuadas cuando están adecuadamente sustentadas, utilizando por ejemplo un vidrio sinterizado, acero inoxidable sinterizado o plancha

15.-

de vitrofibra porosa. Las membranas pueden ser caracterizadas por su capacidad de paso de agua en litros por cm², utilizando agua pura o bien una solución de sal común a presión.

20.-

La permeabilidad óptima está relacionada con la presión de ejercicio óptima. Típicamente, la presión de ejercicio puede estar dentro de la gama de 1'75 a 105'46 Kg/cm². Se han obtenido buenos resultados utilizando membranas con permeabilidades de agua iniciales de 1629'60 a

25.-

7334'10 litros por m² por día, a presiones desde 28'12 a 63'27 Kgs por cm². Las membranas con permeabilidades iniciales más altas, por ejemplo desde 8149 a 20372'5 litros por m² por día pueden ser utilizadas a presiones más bajas, por ejemplo de 3'51 a 7'03 Kgs por cm². Las gamas habituales son así permeabilidades de membrana desde 1629'60 a

30.-

20372'56 litros por m² por día y presiones desde 3'51 a



63'27 Kg por cm².

- El procedimiento del invento es más útil para la concentración de soles de sílice con un contenido de sílice en la gama del 5 al 10% por peso a soles con un contenido de sílice de por lo menos el 30% por peso, por ejemplo del 40 al 50% por peso. Normalmente, la concentración máxima de sílice que puede ser obtenida en un sol estable producido por el procedimiento es aproximadamente del 60% por peso, pero dentro de esta limitación el método puede ser usado para efectuar cualquier grado deseado de concentración de un sol con cualquier contenido de sílice.
- 5.-
10.-

- El método es aplicable a la concentración de soles con una amplia gama de tamaños de partícula, variando por ejemplo desde soles en los que el diámetro medio de partícula determinado por desparramamiento de luz es de 250 Å o menos, que pueden ser soles claros o traslúcidos en apariencia, a turbios en los que el diámetro de partícula medio puede ser, por ejemplo, de 200 a 2000 Å.
- 15.-

- El método generalmente empleado para la producción del sol de sílice diluido inicial comprende el contacto de una solución acuosa diluida de silicato de sodio con un material de intercambio de cationes en la forma ácida. El producto inicial es una dispersión coloidal de ácido silícico conteniendo unidades de polisilicato con una pluralidad de grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo son altamente reactivos y tienden a formar eslabonamientos entre las unidades de polisilicatos tales que bajo condiciones no controladas se produce la gelificación del sol. Para evitar la gelificación, generalmente es necesario limitar
- 20.-
25.-
30.-



la concentración de la solución de silicato de sodio al 4% por peso y limitar la proporción del sodio total extraído y así el número de grupos hidroxilo reactivos libres formado.

- 5.- Al someter un sol de ácido silícico diluido con un contenido de sodio controlado a una elevada temperatura por debajo del punto de ebullición del sol, se produce un crecimiento de partícula por la condensación de las unidades de polisilicato sin gelificación y después de dicho período de estabilización por calor, el sol puede ser concentrado por evaporación de agua a presiones ordinarias o reducidas a un contenido de sílice de hasta el 30% por peso. La proporción de sosa sílice para la máxima estabilidad de dichos soles estabilizados por calor, antes o después de la concentración, corresponde a un pH de 9 a 11.

- 15.- Al aplicar el procedimiento del presente invento para concentración de un sol estabilizado por calor diluido, se ha hallado que se obtienen resultados mejorados, en términos de la capacidad de vaso de la membrana, si el pH del sol se reduce por un tratamiento previo con un material intercambiador de cationes en forma de hidrógeno. La estabilidad del sol pasa a través de un mínimo a pH 6, y preferiblemente el pH se reduce a por debajo de esta gama a un pH de 2 a 4. Sin embargo, se produce alguna mejora si el pH se reduce de 7 a 8. Los materiales de intercambio de cationes adecuados son resinas que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo polistireno sulfonado de eslabonamiento transversal con divinil benzeno.

- 20.- Todavía se obtienen otras mejoras más en la capacidad de paso de la membrana tratando previamente el sol

30.-



- diluído estabilizado portador con una resina cambiadora de aniones en forma hidroxilo. La resina cambiadora de aniones puede ser una resina fuertemente básica capaz de remover los aniones débiles tales como carbonato o silicato. El grupo funcional en tales resinas es generalmente amonio cuaternario; las resinas cambiadoras de anión adecuadas se describen, por ejemplo, en la patentes de los Estados Unidos 2.591.573. Con preferencia, el sol antes de la concentración se somete a tratamiento con un material de cambio de cationes y uno de cambio de aniones, preferiblemente en este orden. El efecto del tratamiento con un material cambiador de aniones se muestra por una ligera elevación, generalmente por lo menos de 0'01 en el pH del sol. La duración del contacto puede ser desde el momento en que se observe esta mínima elevación de pH hasta el momento en que se logre el pleno equilibrio entre el material cambiador de aniones y el sol.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- En cuanto a los soles producidos por el intercambio de cationes de la solución de silicato sódico, el procedimiento del invento puede ser realizado a la concentración de soles de sílice diluídos hechos por otros métodos, por ejemplo por la descomposición del gel de sílice según se describe en la memoria de la patente británica 649.897 o a la concentración de un sol de sílice de tamaño de partícula grande, diluído producido de conformidad con el procedimiento descrito en nuestra memoria de la patente británica 43795/66.
- 20.-
- 25.-

- En el procedimiento del invento, las concentraciones altas de sílice en la proximidad de la membrana pueden producir aglutinamiento en la superficie de ésta
- 30.-



- y reducir el caudal de paso a través de la membrana. Este problema puede ser aliviado disponiendo que el sol en contacto con la membrana se mantenga en movimiento, Puede ser aportado un agitador en el compartimento en que se contiene el sol, pero en la disposición preferida por lo general en la práctica, el compartimento forma parte de un sistema circulatorio de forma que el sol puede ser alimentado al compartimento bajo condiciones que den al grado requerido de turbulencia en la superficie de la membrana. La concentración puede ser realizada en un vaso de concentración individual aunque es conveniente en la práctica disponer de varios vasos conectados en serie en los que el sol se concentre progresivamente y, si es necesario, medios a través de los cuales el sol concentrado parcialmente pueda ser recirculado hasta que se logre la concentración de sílice requerida.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- Las estabilidades de los soles de sílice dependen de un número de factores entre los que se incluyen el contenido de electrolitos y de pH. Ciertos tipos de membrana que pueden ser usados en el actual procedimiento son permeables a los iones así como a las moléculas de agua, pero en el caso de que esto dé como resultado una pérdida de estabilización del electrolito o un cambio en el pH, pueden hacerse también adecuadas adiciones de electrolito, álcali o ácido al sol concentrado, si es necesario.
- 20.-
- 25.-

El invento se ilustra por los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

- El aparato utilizado en la producción es el que se muestra en la figura de la hoja de dibujo, en la cual el número 1 señala una tubería a través de la cual el sol
- 30.-



de sílice inicial a concentrar se introduce en el aparato. El sol pasa a través de una bomba 2 accionada por medio de una línea de aire comprimido 3 que tiene un manómetro de la regulación de la presión del aire 4. La presión a la que el sol sale de la bomba 2, se mide en el manómetro de presión de fluido 5 y el efecto de los golpes de bomba sobre la presión es suavizado por un acumulador 6. El sol bajo presión pasa entonces a través de una sucesión de vasos 7 en los que tiene lugar la concentración. El ritmo de descarga de permeado desde los vasos se mide por medio de flujómetros (no mostrados) en las líneas 8 y el sol concentrado pasa fuera del aparato, para ser recirculado o recogido a lo largo de la línea de salida 9.

Se preparó un sol de sílice con un contenido de sílice del 6'6% por peso, un pH de 10'05 y un tamaño de partícula medio determinado por desparramamiento de luz de 250 Å, por medio de la solución de silicato sódico al 4% intercambiadora de cationes, seguido por estabilización por calor y evaporación parcial simultánea del sol inicial de ácido silícico.

Se concentraron muestras de este sol en el aparato descrito anteriormente, con recirculación de concentrado, utilizando membrana de acetato de celulosa de 3 porosidades diferentes de agua, concretamente 6117, 3646'6 y 1915 litros por m² por día, a una presión de 56'24 Kg por cm². Después de 5 horas, la capacidad de paso de permeado de las dos membranas más rápidas había bajado a unos 2037 litros por m² por día y el de la membrana más lenta a unos 1956 litros por m² por día. Después de 6 horas, el sol concentrado utilizado a la membrana más rápida tenía



un contenido de sílice del 17'3% por peso.

EJEMPLO II

El sol con un contenido de sílice del 17'3% por peso obtenido conforme al ejemplo 1 fué tratado con resinas cambiadoras de cationes y de aniones (Amberlite 1R-120M y Amberlite 1R-45(OH), respectivamente) reduciendo así su pH a 2'45. La concentración del sol tratado se continuó entonces utilizando el aparato descrito en el ejemplo 1, dotado de una nueva membrana de acetato de celulosa con una permeabilidad de agua inicial de 6117 litros por m² por día, a 56'24 Kg por cm² de presión en cada uno de los vasos de concentración.

El tipo de permeabilidad bajó al aumentar la cantidad de sílice del concentrado, pero se obtuvo un sol del 30% por peso después de 4 horas.

EJEMPLO III

Un sol de sílice preparad^oa partir de silicato de sodio y estabilizado por calor, según se describe en el ejemplo 1, con un contenido de sílice de 3'3% por peso y un pH de 10'0 fué tratado con resinas cambiadoras de cationes y de aniones, reduciendo así el pH a 2'4.

Este sol fué concentrado utilizando membranas de acetato de celulosa con permeabilidades de agua iniciales de 6117 litros por m² por día en el aparato descrito en el ejemplo 1, por recirculación del concentrado. Se obtuvo un concentrado con un contenido de sílice de 22% por peso después de 6 horas.

EJEMPLO IV

La concentración del sol del 17'3% por peso obtenida en el ejemplo 1 se continuó utilizando membranas



21 Dic 1967

nuevas según se describe en el ejemplo 2. pero sin tratamiento previo del sol con resinas cambiadoras de cationes y aniones. En otro experimento, otra muestra del sol del 17'3% por peso se concentró de forma similar pero después del tratamiento solamente con la resina cambiadora de cationes. Las permeabilidades de las membranas al 30% por peso, de contenido de sílice de los concentrados se dan en la tabla que sigue, incluyéndose a los efectos de comparación de cifra de la concentración descrita en el ejemplo 2.

10.-

<u>Tratamiento del sol inicial de 17'3% por peso.</u>	<u>pH</u>	<u>Limitación de capacidad de paso en litros/m2/día</u>
Ninguno	9'9	570'36
Cambio de cationes	2'2	1140'72
15.- Cambio de cationes y aniones	2'45	1283'31

La mejora en capacidad de paso lograda con el tratamiento previo del sol con resinas cambiadoras de iones, es aparente.

N O T A

20.-

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

25.-

1ª.- Mejoras introducidas en la producción de composiciones coloidales acuosas, caracterizadas porque el sol al ser concentrado y el agua, o una solución acuosa, se sitúan respectivamente en dos compartimentos separados por una membrana que es permeable a las moléculas de agua pero no a las partículas coloidales de sílice, siendo la disposición tal que hay un transporte neto de agua fuera del sol.

30.-

2ª.- Mejoras introducidas en la producción de



composiciones coloidales acuosas, según la reivindicación primera, caracterizadas porque el líquido del segundo compartimento es agua y el caudal neto de agua fuera del sol se efectúa aplicando presión al sol.

5.- 3ª.- Mejoras introducidas en la producción de composiciones coloidales acuosas, según cualquiera de las reivindicaciones primera y segunda, caracterizadas porque la membrana es de acetato de celulosa.

10.- 4ª.- Mejoras introducidas en la producción de composiciones coloidales acuosas, según cualquiera de las reivindicaciones segunda o tercera, caracterizadas porque la membrana tiene una permeabilidad de agua de 1956'20 a 20372'5 litros por m2 por día, a una presión aplicada desde 3'51 a 63'27 Kgs por cm2.

15.- 5ª.- Mejoras introducidas en la producción de composiciones coloidales acuosas, según cualquiera de las reivindicaciones segunda a cuarta, caracterizado porque el sol a concentrar ha sido obtenido poniendo en contacto solución de silicato de sodio con un material de intercambio de cationes en forma ácida para dar un sol de ácido silícico, estabilizando por calor el sol de ácido silícico a un pH de 9 a 11, y poniendo en contacto el sol estabilizado por calor con una resina cambiadora de cationes en la forma ácida para reducir el pH dentro de la gama de 2 a 4.

25.- 6ª.- Mejoras introducidas en la producción de composiciones coloidales acuosas, según cualquiera de las reivindicaciones segunda a cuarta, caracterizadas porque el sol a concentrar ha sido obtenido poniendo en contacto el sol tratado con resina de intercambio de cationes, estabilizado por calor con una resina inter-

30.-



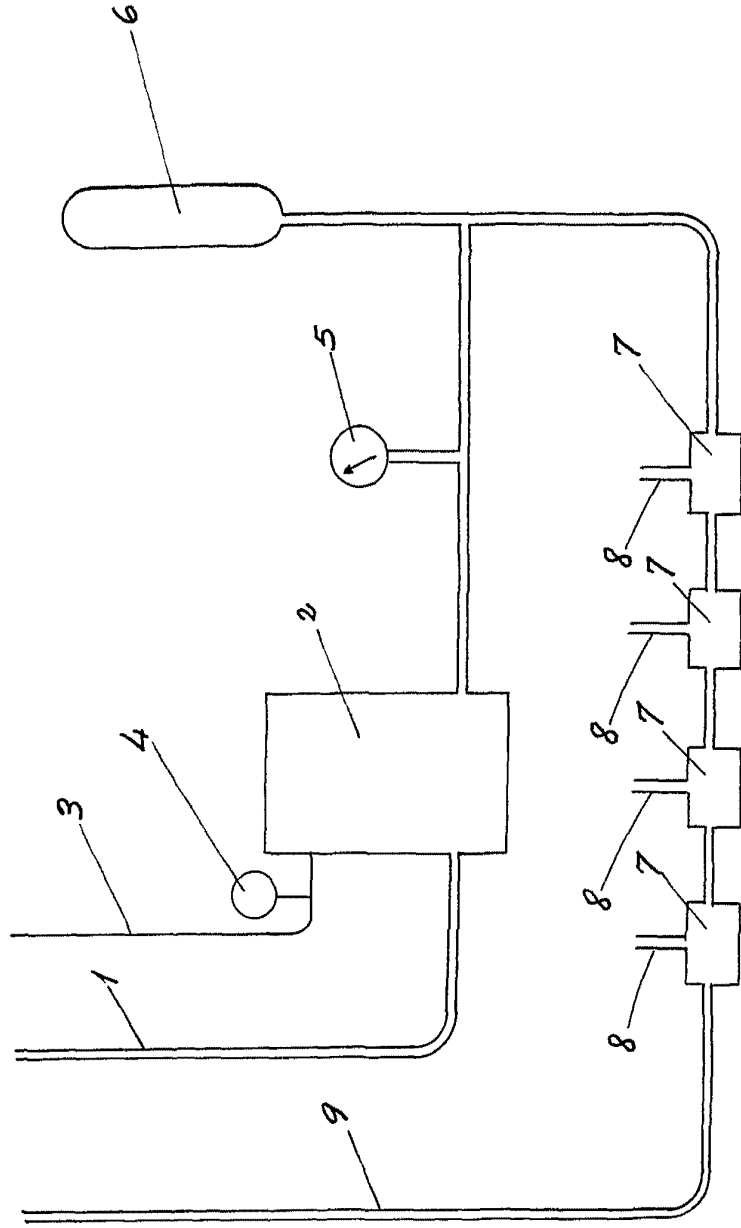
21

cambiadora de aniones con grupos funcionales en forma hidroxilo.

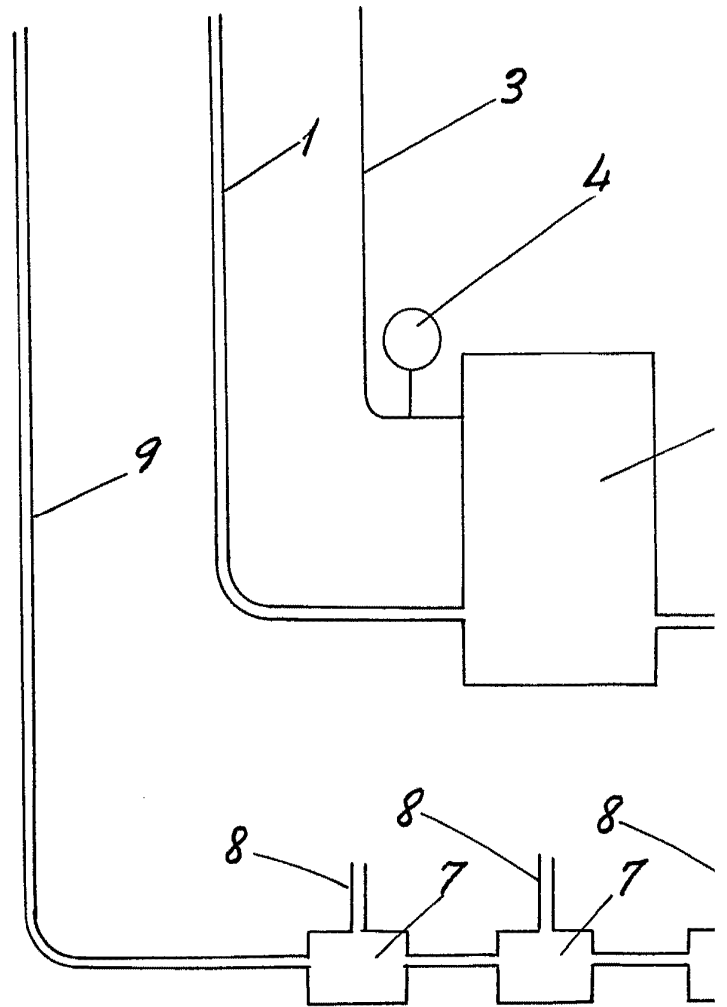
7ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PRODUCCION DE COMPOSICIONES COLOIDALES ACUOSAS.

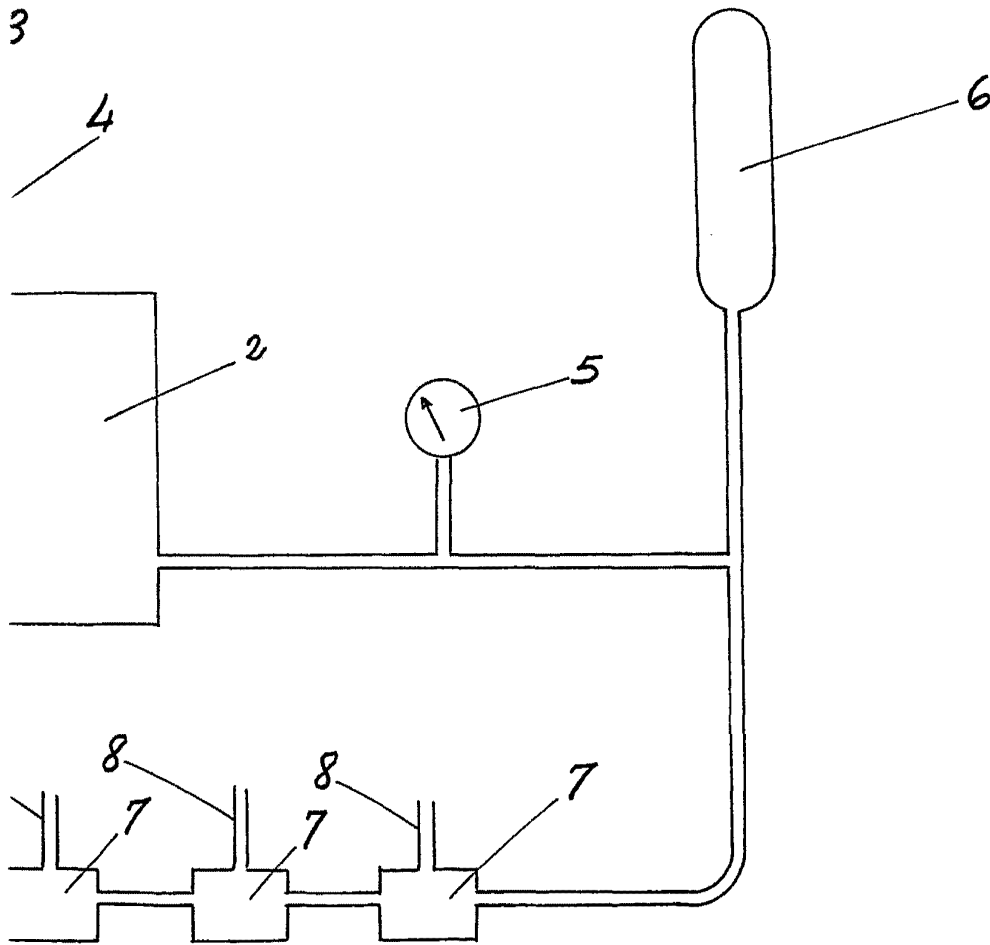
Según se describe en la presente memoria que consta de trece folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

Madrid, 21 DIC 1967



Escala variable
Madrid: 74





Escaleta variable
Madrid: 21 DIC. 1967