

349368

P.- 37.236

D 52 029 IVa/121

1 FEB. 1978

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS  
ROESSLER

entidad / de nacionalidad alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SILICATOS MODIFICADOS CON  
SUSTANCIAS ORGANICAS" (Clase Internacional C07f C01b)

-----

24.1.68.



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de silicatos finamente divididos, modificados con sustancias orgánicas, de los metales alcalino-térreos o térreos, por precipitación a partir de soluciones de silicatos alcalinos, y tratamiento con sustancias orgánicas, que conduce a productos que son accesibles a una pluralidad de otras reacciones orgánicas adicionales, y producen de esta manera materiales de carga con propiedades variables.

Es conocido precipitar el ácido silícico con ácidos, en presencia de suspensiones de polímeros orgánicos no solubles en agua, por ejemplo latices de caucho, a partir de soluciones de vidrio soluble, obteniéndose los denominados coprecipitados, en los que los componentes individuales están mezclados entre ellos de manera tan íntima que pueden ser transformados con facilidad por ejemplo en una película homogeneizada de caucho. Sin embargo, el componente orgánico puede ser eliminado de nuevo por tratamiento con los correspondientes disolventes.

Se conoce, además, comunicar o impartir, por deposición o recubrimiento sobre la superficie, propiedades hidrófobas o hidrófilas a ácidos silícicos o silicatos finamente divididos, por tratamiento con sustancias orgánicas de bajo peso molecular en forma de líquido o de vapor, tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos de silicio, o con otras sustancias que actúan de forma hidrófoba u organofílica, cuyos grupos orgánicos unidos de forma adsorbente a la superficie ya no son accesibles en general a ninguna nueva reacción adicional.

De acuerdo con la solicitud de patente alemana 24.1.68.

7 FEB. 1968



na D. 50.343 IV a/12 i, se cita o indica un procedimiento para la preparación de ácidos silícicos finamente divididos, modificados con sustancias orgánicas, por precipitación a partir de soluciones de silicatos, con ácidos orgánicos o inorgánicos, preferiblemente a temperaturas elevadas, según el cual la precipitación a partir de las soluciones de silicato se realiza con ácidos en presencia de sustancias poliméricas orgánicas susceptibles de reaccionar y solubles en agua, obteniéndose productos cuyos componentes orgánicos no pueden ser separados por lavado ni con agua ni con disolventes orgánicos, y son accesibles a una pluralidad de otras reacciones orgánicas. La sustancia polimérica puede ser disuelta en la solución de precipitación antes del comienzo de la precipitación, y también se puede añadir una solución acuosa de la sustancia polimérica a la solución de precipitación gradualmente durante la precipitación.

En calidad de polímeros orgánicos solubles en agua se puede utilizar poli(alcohol vinílico), poli(etilenoimina), poli(acroleína), poli(ácido metacrílico), poli(óxido de etileno), poli(vinilpirrolidona), poli(vinil-3-metil-pirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, poli(acril amida), y además policondensados y productos de poliadición, así como sus homólogos y productos de reacción solubles en agua.

Además, se ha encontrado ahora que, según las características esenciales de este procedimiento, también se hace posible la preparación de silicatos finamente divididos, modificados con sustancias orgánicas, de los metales alcalino-térreos o térreos, o silicatos mixtos, por



precipitación a partir de soluciones acuosas de silicatos alcalinos con soluciones acuosas de sales de metales alcalino-térreos o metales térreos y tratamiento con sustancias orgánicas, obteniéndose productos con propiedades variables, como consecuencia de la aptitud de los componentes orgánicos de realizar nuevas reacciones orgánicas adicionales.

La característica del invento ha de ser considerada como el hecho de que la precipitación se realiza en presencia de sustancias poliméricas orgánicas solubles en agua, eventualmente añadiendo ácidos orgánicos o inorgánicos.

Mediante la utilización adicional de polímeros orgánicos solubles en agua en la solución de precipitación, se obtienen, en calidad de productos de precipitación, silicatos insolubles en agua modificados con polímeros orgánicos, que no solo muestran las conocidas propiedades técnicamente aprovechables de los silicatos metálicos, sino que además de ello poseen nuevas propiedades, que se deben a la introducción de los polímeros orgánicos en el material sólido.

La precipitación se realiza, de la manera más conveniente, a temperaturas dentro del margen de aproximadamente 10 a 90°C. Durante la precipitación se puede mantener tanto una reacción alcalina como una reacción ácida. En calidad de polímeros orgánicos solubles en agua se pueden utilizar por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poli(etilenoimina), poliacroleína, poli(ácido metacrílico), poli(óxido de etileno), almidones catiónicos y aniónicos, poli(vinil pirrolidona), poli(vinil-3-metil-pirrolidona),

30  
24.1.68.



copolímeros de vinil-pirrolidona y acetato de vinilo, poli-  
acrilamida y otros polímeros, policondensados y produc-  
tos de poliadición solubles en agua, así como sus homólo-  
gos y productos de reacción solubles en agua.

5                    Como silicatos solubles en agua, se utilizan  
preferiblemente vidrio soluble o silicato de sodio, así  
como también silicato de potasio y ácidos silícicos disuel-  
tos coloidalmente y, en calidad de soluciones de sales me-  
tálicas, se utilizan preferiblemente soluciones acuosas de  
10 sales metálicas de la serie de los metales alcalino-térreos  
y térreos, tales como por ejemplo sulfato de magnesio, clo-  
ruro de calcio, cloruro de bario, sulfato de aluminio.

                  Se puede realizar el procedimiento disolvien-  
do la sustancia polimérica en la solución de precipitación  
15 antes del comienzo de la precipitación. Entonces, durante  
la precipitación tiene lugar una introducción uniforme del  
polímero orgánico en las partículas de silicato que preci-  
pitan. Sin embargo, también es posible, de manera más con-  
veniente, añadir gradualmente durante la precipitación  
20 una solución acuosa de la sustancia polimérica, con el  
fin de asegurar de esta manera la introducción uniforme  
en las partículas de silicato que precipitan y crecen de  
manera lenta. Preferiblemente, esto es apropiado cuando  
ya en la formación de núcleos de las partículas de silica-  
25 to se fijan cantidades de sustancia orgánica tan grandes  
que la solución acuosa se empobrece prematuramente, con  
lo cual en el ulterior crecimiento de las partículas modi-  
ficadas de silicato se forma una envolvente de silicato  
prácticamente pura alrededor del núcleo de las partículas,  
30 modificado con sustancias orgánicas. También se puede go-



bernar o controlar la adición de la solución de polímero orgánico de manera que las partículas resultantes consistan preferiblemente en un núcleo de silicato puro y en una envolvente modificada con sustancias orgánicas. Para el procedimiento de acuerdo con el invento, se pueden utilizar los aparatos usuales para precipitaciones de silicato, sin dispositivos, disolventes o procedimientos de trabajo adicionales.

5

10

15

20

25

Los silicatos modificados con sustancias orgánicas de acuerdo con el invento se caracterizan por una introducción fuerte o fija de los polímeros orgánicos en las partículas de silicato. La porción orgánica no puede ser separada por lavado ni por disolventes orgánicos ni por agua o por ácidos. Los grupos reactivos de los polímeros orgánicos, por ejemplo grupos amino, hidroxilo, carboxilo, amida y ceto, permanecen completamente susceptibles de reaccionar. Como consecuencia de ello, los silicatos modificados son accesibles a un gran número de reacciones, por ejemplo sustituciones, adiciones, formaciones de sal, que conducen a nuevos silicatos modificados con sustancias orgánicas. En esta aptitud de los productos del procedimiento para ser accesibles a una pluralidad de reacciones orgánicas, consiste una ventaja esencial del procedimiento de acuerdo con el invento. Estas reacciones pueden realizarse, dependiendo de la accesibilidad de los grupos reactivos a los polímeros utilizados, no solo después del aislamiento del producto de precipitación, sino ya en la suspensión de precipitación después o durante la precipitación, o incluso ya antes de la precipitación.

30  
24.1.68.

Los productos de acuerdo con el invento son



apropiados para todos los campos de utilización de los pigmentos, especialmente como agentes auxiliares de barnices y materiales de carga para papel. Son accesibles a las coloraciones o tinciones reactivas y sustantivas, también con leuco-colorantes. Los grupos reactivos introducidos en el pigmento posibilitan también la reticulación con reactivos polivalentes.

Estas propiedades hacen a los productos de acuerdo con el invento especialmente interesantes para su empleo en la fabricación de papel. Los materiales de carga para papel hasta ahora conocidos, por ejemplo las tierras naturales y también los silicatos precipitados no sustituidos, se comportan de forma inerte con relación a los colorantes, pero la celulosa propiamente dicha es susceptible de ser teñida o coloreada con la mayor parte de los colorantes. Como la distribución del material de carga en la hoja de papel es irregular como consecuencia del procedimiento de fabricación, esto conduce a una clara bilateralidad: la "parte del tamiz" del papel más pobre en material colorante, es coloreada o teñida de forma más fuerte que la "parte de fieltro" enriquecida con material colorante. Este fenómeno también aparece en la coloración o tinción con los aclaradores ópticos, muy extendidos hoy día, y constituye por lo tanto un verdadero problema. Por la utilización de un material de carga que fija colorante con la misma intensidad que la celulosa, se puede evitar esta bilateralidad. Los pigmentos de acuerdo con el invento son productos apropiados para ello. El problema de la coloración o tinción con pigmento también aparece en el revestimiento superficial del papel. También en este caso

24.1.68.



los pigmentos de acuerdo con el invento proporcionan un modo de fijar fuertemente al colorante en la capa de revestimiento.

5 Una desventaja conocida de los materiales de carga consiste en que perturban la consistencia o resistencia mecánica del papel. Los pigmentos de acuerdo con el anterior invento poseen grupos reactivos que son accesibles a una reticulación. Mediante un tratamiento del papel con reactivos polivalentes apropiados, se pueden preparar o uniones fuertes, entre el material de carga y las  
10 fibras, y mejorar de esta manera claramente la resistencia mecánica o consistencia del papel.

Una nueva mejora se produce cuando se introducen polímeros que modifican el estado de carga de las partículas de pigmento. El pigmento muestra entonces en el  
15 papel una retención esencialmente mejorada y está también en disposición de aumentar la retención de otros materiales de carga que se utilizan conjuntamente con el mismo.

Ejemplo 1

20 50 g de poli(vinil pirrolidona) K 90 son disueltos en 1,5 litros de agua y 54 g de vidrio soluble concentrado. A 60°C, se añaden gota a gota a esta solución, bajo agitación, simultáneamente, 2,75 l de vidrio soluble de una densidad de 1,14 (preparado a partir de  
25 1,46 kg de vidrio soluble concentrado y 1,67 l de agua) y 2,80 l de solución de sulfato de aluminio de densidad 1,051. Para ello, la solución de sulfato de aluminio es previamente calentada hasta aproximadamente 80°C. La duración de la adición por goteo es de 105 minutos. Subsiguientemente se añaden por goteo 410 ml adicionales de so

30  
24.1.68.



lución de sulfato de aluminio de densidad de 1,051, hasta que se alcanza el pH de 8,3 en la suspensión de precipitación.

5 Entonces, se filtra con succión y se lava cuidadosamente, La torta de filtración es secada a 80°C. Se obtienen 588 g de un silicato de aluminio modificado, con los siguientes datos de análisis:

10 C : 3,79 %  
H : 1,97 %  
N : 0,50 %  
Residuo de calcinación: 80,94 %  
Valor de pH de la suspensión al 4% : 9,3  
Grado de blancura (Filtro Elrepho 6):  $R_{\infty}$  : 98,2  
 $R_T$  : 98,0

15 Ejemplo 2

Se procede análogamente al Ejemplo 1 y se añaden directamente después de terminada la precipitación, 1,5 g de Blancophor P<sup>(M)</sup> a la solución de precipitación. Entonces, se sigue agitando durante una hora, se filtra con succión, se lava a fondo y se seca a 80°C.

20 Se obtienen 590 g de un silicato de aluminio modificado aclarado ópticamente, con los siguientes datos de análisis:

25 C : 4,66 %  
H : 1,88 %  
N : 0,63 %  
Residuo de calcinación: 86,47 %  
Valor del pH de la suspensión al 4% : 9,3  
Grado de blancura (Filtro Elrepho 6) :  $R_{\infty}$  : 99,0  
 $R_T$  : 102,0

30  
24.1.68.



### Ejemplo 3

5 Se trabaja como en el Ejemplo 1, se suspende después de filtrar con succión y separar por lavado la torta de filtración en una cantidad 10 veces mayor de agua, y se añaden 1,5 g de Blancophor P<sup>(\*)</sup>. Después de agitación durante una hora se filtra con succión, se separa por lavado, se seca a 80°C y se mide el grado de blancura.

10 Se obtienen 575 g de sustancia aclarada ópticamente.

|                     |   |        |
|---------------------|---|--------|
| Datos de análisis C | : | 4,50 % |
| H                   | : | 2,12 % |
| N                   | : | 0,77 % |

Residuo de calcinación: 81,82 %

15 Grado de blancura (Filtro Elrepho 6) :  $R_{\infty}$  : 99,2  
 $R_F$  : 103,0

20 Si se colorea o teñe de la misma manera el producto previamente secado y molido del ejemplo 1, se obtienen los siguientes grados de blancura (filtro Elrepho 6).

$R_{\infty}$  : 99,0

$R_F$  : 103,4

25 (\*) Blancophor P<sup>(R)</sup> de la firma Farbenfabriken Bayer, Leverkusen es un derivado del ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico.

### Ejemplo 4

30 En una mezcla previa que se compone de una solución de 465 g de vidrio soluble concentrado, 1 litro de agua y 12 g de poli(vinil pirrolidona) K<sub>90</sub>, se añade una  
24.1.68.



solución de 600 ml de agua, 84 ml de ácido clorhídrico concentrado y 12 g de cloruro de calcio. La adición se realiza a 70°C con agitación; dura 90 minutos y se termina con un pH de 8,1. Después de filtrar con succión, lavar y secar a 80°C, se obtienen 145 g de un silicato de calcio con aproximadamente 5% de CaO.

El análisis da los siguientes datos:

|   |   |        |
|---|---|--------|
| C | : | 3,68 % |
| H | : | 1,47 % |
| N | : | 0,78 % |

Residuo de calcinación: 84,57%

Una parte de la sustancia es tratada durante 1 hora en una cantidad 10 veces mayor de agua con 0,3% de Blancophor P 1, es filtrada con succión, lavada y secada. Se miden los siguientes grados de blancura:

| Elrepho (Filtro 6) | $R_{\infty}$ | $R_F$ |
|--------------------|--------------|-------|
| no aclarado        | 97,4         | 97,6  |
| aclarado           | 97,2         | 101,0 |

#### Ejemplo 5

Si se procede como en el Ejemplo 4, pero se sustituyen los 12 g de cloruro de calcio de la solución en ácido clorhídrico por 26,4 g de cloruro de bario, se obtiene un silicato de bario modificado con sustancias orgánicas, con un rendimiento de 160 g. También aquí, igual que en el Ejemplo 4, una porción del producto es aclarada ópticamente con 0,3% de Blancophor.

Se encuentran los datos de análisis siguientes:



C 2,56 %  
 H 1,38 %  
 N 0,91 %  
 Residuo de calcinación: 88,05 %

5

| Grado de blancura Elrepho (Filtro 6) | R <sub>∞</sub> | R <sub>F</sub> |
|--------------------------------------|----------------|----------------|
| no aclarado                          | 99,0           | 99,0           |
| aclarado                             | 100,0          | 103,5          |

10

Ejemplo 6

Se trabaja como en el Ejemplo 1, pero en lugar de 50 g de poli(vinil pirrolidona) se añaden de acuerdo con los siguientes datos, cantidades menores de poli(vinil pirrolidona) o de otras diversas sustancias poliméricas (A), y se obtienen de esta manera silicatos de aluminio (B), con los siguientes datos analíticos:

15

a) A: 50 g de poli(etilenoimina) al 50%  
 B: C: 3,56 %; H: 2,24 %; N: 1,22%  
 Residuo de calcinación: 82,11%

20

b) A: 50 g de almidón catiónico Posamyl S  
 B: C: 4,80 %; H: 1,71 %; Residuo de calcinación: 75,35 %

25

c) A: 25 g de poli(vinilpirrolidona) K 90  
 B: C: 3,30 %; H: 2,04 %; N: 0,81 %  
 Residuo de calcinación: 82,89 %

d) A: 12,5 g de poli(vinilpirrolidona) K 90  
 B: C: 1,96 %; H: 1,91 %; N: 0,52 %  
 Residuo de calcinación: 84,80 %.

24.1.68.



e) A: 5 g de poli(vinilpirrolidona) K 90

B: C: 1,10 %; H: 1,80 %; N: 0,54 %

Residuo de calcinación: 86,27 %

### Ejemplo 7

5

Si se trabaja como en el Ejemplo 1, pero no se añade la sustancia polimérica a la mezcla previa, sino que se disuelve la sustancia polimérica en aproximadamente una cantidad 10 veces mayor de agua, y se añade por goteo esta solución durante la precipitación, de forma uniforme, en el tiempo de 0 a 105 minutos, se obtiene, utilizando 50 g de poli(etileno imina) al 50%, un silicato de aluminio con los siguientes datos analíticos:

10

C : 3,65 %

H : 1,82 %

15

N : 1,28 %

Residuo de calcinación: 82,11 %

### Ejemplo 8

20

Se procede como en el Ejemplo 4, pero en lugar de los 12 g de poli(vinil pirrolidona) K 90 se utilizan otras sustancias polímeras (A) y se obtienen silicatos de calcio con los siguientes datos analíticos (B):

a) A: 24 g de poli(etilenoimina) al 50%

B: C: 5,42 %; H: 2,33 %; N: 2,59 %;

Residuo de calcinación: 81,71 %

25

b) A: 12 g de almidón catiónico Posamyl S

B: C: 3,00 %; H: 1,57 %;

Residuo de calcinación: 86,03 %;



c) A: 12 g de Poli(etilenglicol) 15000

B: C: 1,47 %; H: 1,52 %

Residuo de calcinación: 88,87 %

5

d) A: 12 g de almidón aniónico Farinex

B: C: 1,45 %; H: 1,22 %

Residuo de calcinación: 89,87 %

e) A: 71 g de poliacroleína al 17%, disuelta en agua  
en forma de compuesto bisulfítico

B: C: 2,77 %; H: 1,33 %;

10

Residuo de calcinación: 86,03 %

La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Ene-  
ro de 1967, bajo el número D 52029 IVa/12i, se acoge a  
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
Propiedad Industrial.

15

#### N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-  
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-  
guientes:

20

1.- Procedimiento para la preparación de sili-  
catos modificados con sustancias orgánicas, finamente di-  
vididos, de los metales alcalino-térreos o metales térreos,

22

24.1.68.



o silicatos mixtos, por precipitación a partir de soluciones acuosas de silicatos alcalinos, con soluciones acuosas de sales de metales alcalino-térreos o metales térreos y tratamiento con sustancias orgánicas, caracterizado por que la precipitación de los silicatos, eventualmente después de añadir ácidos orgánicos o inorgánicos, se realiza en presencia de sustancias poliméricas orgánicas solubles en agua, susceptibles de reaccionar, y eventualmente se logra una modificación adicional de los silicatos por reacciones orgánicas de las sustancias poliméricas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la sustancia polimérica es disuelta en la solución de precipitación, antes del procedimiento de precipitación.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que durante el procedimiento de precipitación se añade a la solución de precipitación una solución acuosa de la sustancia polimérica.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que en calidad de polímeros orgánicos solubles en agua se utilizan poli(alcohol vinílico), poli(etileno imina), poli(acroleína), poli(ácido metacrílico), poli(óxido de etileno), almidones catiónicos y aniónicos, poli(vinilpirrolidonas), poli(vinil-3-metil-pirrolidona), copolímeros de vinil pirrolidona, y acetato de vinilo, poli(acrilamida), resinas de urea, resinas de melamina y otros polímeros, policondensados y productos de poliadición solubles en agua, así como sus homólogos y productos de reacción solubles en agua.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,

30  
24.1.68.



caracterizado por que en calidad de silicatos solubles en agua se utiliza silicato de sodio o silicato de potasio.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en calidad de soluciones de sales de metal alcalino-térreo o metal térreo se utilizan soluciones acuosas de sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de bario o sulfato de aluminio, o sus mezclas.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los silicatos son modificados adicionalmente, antes, durante o después de la precipitación, por reacción orgánica de los componentes poliméricos orgánicos de los silicatos, por ejemplo por formación de sal o sustitución, adición, formación de enlace coordinado, adsorción de colorantes, o reticulación con reactivos polivalentes.

15 8.- Procedimiento para la preparación de silicatos modificados con sustancias orgánicas.

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

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

1 FEB. 1938

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Orden