

508

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE C 07
SUBCLASE C

Unser Fall 138.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de productos
de ácido silícico pulverulentos.



Solicitante: CHEMISCHE FABRIK PFERSEE G.m.b.H., entidad alemana,
residente en: Färberstrasse 4, 89 Augsburg, ALEMANIA.

=====

5. Se ha descubierto que se obtienen productos
de ácido silícico pulverulentos, que con agua dan sal-
mueras de ácido silícico, si las salmueras coloidales
de dicho ácido se mezclan con sales básicas de metales
tri- y/o tetravalentes y se secan estas salmueras áci-

24 JUN 1958



das.

- Las soluciones de partida utilizables para su secado, se siguen tratando aún, preferentemente con anterioridad al mismo, durante 1 - 2 horas a una temperatura más elevada para obtener mediante este envejecimiento soluciones más estables que, después de secar, den productos de ácido silícico pulverulentos de más fácil solución. Si durante el secado se calienta durante un período de tiempo más largo a temperaturas más elevadas, entonces es necesario agregar a la salmuera ácida una sustancia sólida, orgánica, acuosoluble, no salina, hidrotrópica, para garantizar una impecable redisolución del producto pulverulento. Además, para hacer estables a los productos a las oscilaciones de pH en su empleo, es conveniente agregar a estas mezclas tampón.
- Los productos pulverulentos, según la presente invención, tienen en comparación con las soluciones acuosas coloidales del ácido silícico conocidas, la ventaja de una mayor estabilidad al almacenamiento. Otra ventaja considerable consiste en que estos nuevos productos, que se presentan en forma altamente concentrada, ahorran espacio y son económicos de transportar y, además, permiten un embalaje considerablemente más sencillo de los productos. En comparación con los productos pulverulentos, asimismo conocidos, a base de SiO_2 , los productos de ácido silícico pulverulentos, según la presente invención, que preferentemente se emplean para el apresto contra el desteñido de textiles, tienen la ventaja de que las flotas que se emplean se pueden preparar mediante una agitación conjunta de los productos con
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

24 JUN



agua.

- Ya se conoce la preparación de las salmueras de ácido silícico, transparentes hasta opalescentes, empleadas, que generalmente tienen un índice alcalino inferior a 8 y un pH de, aproximadamente, 7,5 - 10,0. Bajo índice alcalino se entiende aquí el contenido en álcali en 1 g de sustancia, expresado en miligramos de KOH. Por lo general, las salmueras se preparan retirando hasta un pequeño resto todos los iones de álcali existentes en el silicato, con lo cual se obtiene un sistema coloidal que se puede denominar como ácido silícico polímero. Para retirar el metal alcalino existente se puede hacer uso de varios procedimientos. Así, en un método, una solución diluida de silicato se somete a la electroosmosis, mientras según otro método, de la solución de metal alcalino-silicato y mediante un intercambiador de iones, se retira la cantidad principal de los iones de metal alcalino y de esta manera se forma el ácido silícico coloidal. Las salmueras de ácido silícico, así preparadas, están sin embargo, muy diluidas y se deben concentrar para hacer posible una aplicación práctica. Para concentrar estas soluciones de ácido silícico diluidas se conocen varios procedimientos ya descritos. Con estos procedimientos conocidos se pueden obtener salmueras de ácido silícico con un contenido de hasta un 50 % de SiO_2 . Estas salmueras de ácido silícico conocidas dan al secar, incluso cuando esto se realice a temperatura ambiente, unos productos que ya no se disuelven en agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Las sales básicas, acuosolubles, a emplear, se



- derivan de metales tri- y tetravalentes, tal como especialmente, del aluminio, zirconio y titanio. Bajo sales básicas se han de entender aquí aquellas en las cuales, por mol de sal, como mínimo, un resto ácido está sustituido parcialmente por grupos hidroxilo. Preferentemente se emplean aquellas sales en las cuales, como mínimo, un resto ácido está sustituido por grupos hidroxilo. Como ejemplos sean mencionados: los acetatos y cloruros de aluminio básicos, los acetatos y cloruros de titanio, así como los acetatos y cloruros de zirconio básicos. Pero también los formatos, sulfatos y nitratos básicos acuosolubles de los metales mencionados, así como las sales básicas de otros ácidos débiles hasta semi-fuertes, son adecuados para el presente procedimiento. Se pueden emplear aquí sales individuales ó también mezclas de sales. Preferentemente, se emplean las sales básicas de aluminio y zirconio. Mediante la adición de la sal básica se presenta probablemente un cambio de carga de la salmuera de ácido silícico originalmente aniónica. Estas salmueras "cambiadas de carga" son, contrario a las salmueras originales, compatibles con los productos catiónicamente activos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Para la preparación de la solución de partida, las salmueras de ácido silícico se agitan en frío ó en caliente, con la solución acuosa de las sales básicas, en caso dado, con un agitador rápido, y a continuación se sigue tratando, preferentemente, durante 1 - 2 horas, a temperatura más elevada, especialmente, a 40 - 80°C bajo agitación normal, para por una parte, obtener soluciones más estables que, por otra parte, después de se-
- 25.
- 30.

24 JUN. 1960



- car, den productos pulverulentos más fácilmente solubles. Preferentemente, la salmuera del ácido silícico se agrega a la solución de la sal básica. La cantidad de salmuera de ácido silícico se selecciona preferentemente de manera que el contenido SiO_2 de la solución a secar ascienda a, aproximadamente, un 7 - 25, especialmente, un 10 - 20 %. La sal básica se emplea en cantidades tales que el contenido en sal, calculado como óxido, no ascienda a menos de un 9 %, preferentemente, un 12 - 35 %, referido al SiO_2 . Es de observar, que la adición de la sal básica para el procedimiento mismo no precisa de ninguna limitación hacia arriba, sino que tal limitación parece conveniente solamente por consideraciones económicas.
5. El pH de la solución se gradúa, en función de la sal básica empleada, a aproximadamente 0,5 - 4,5. El margen de pH preferentemente graduado se encuentra, para las sales básicas de titanio y zirconio, en 0,5 - 2,2, y para las sales básicas de aluminio, en 2,5 - 4,5. Una graduación del pH se puede realizar mediante adición de ácidos débiles, semi-fuertes ó fuertes. Si para la preparación se emplean salmueras de ácido silícico con elevado índice alcalino, entonces es necesario agregar, desde un principio, una cierta cantidad de ácido para evitar enturbamientos ó hasta precipitados, mientras normalmente la acidez de la solución de la sal es suficiente para la graduación aproximada del pH y la adición del ácido para la regulación exacta del pH se efectúa al final de la preparación. Las soluciones así preparadas se pueden secar, sin más, a temperatura ambiente y se obtiene así un producto de ácido silícico pulverulento que, con agua fría
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

24 JUN. 19



- ó caliente, se puede disolver a salmueras de ácido silícico impecables. Económicamente es, sin embargo, más conveniente efectuar el secado de las soluciones obtenidas a temperatura más elevada, convenientemente por encima de los 40°C. El secado se puede realizar, bien mediante un simple secado, ó bien por pulverización. Este último procedimiento ofrece la ventaja de que se puede trabajar en forma continua. El secado a temperatura más elevada ofrece, además de una mayor economía, la ventaja de que se puede regular mejor el contenido residual en humedad del polvo y de esta manera se reduce considerablemente el peligro de aglutinación. El secado se realiza de manera que el contenido residual en humedad no sobrepase un 7 %; sin embargo, también los productos con un contenido en humedad residual de, aproximadamente, un 10 % son aún almacenables y también a partir de estos productos se pueden preparar, con agua, salmueras de ácido silícico impecables.

- Particularmente conveniente para el secado es un secado por pulverización, conduciéndose especialmente el producto y la corriente de aire en direcciones paralelas. Sorprendentemente, es posible trabajar con una temperatura de entrada del aire de hasta 200°C. La temperatura de salida del aire no deberá sobrepasar preferentemente, los 100°C, especialmente, los 80°C. Se obtiene así un polvo de fluidez totalmente libre que no muestra tampoco ninguna tendencia a aglutinar. Además, las propiedades de solubilidad logradas con este secado son óptimas. Simultáneamente, es posible realizar todo el proceso de fabricación en forma continua.



- Si durante el secado el producto se expone durante un largo período de tiempo a temperaturas más elevadas, entonces se debe agregar a la solución, antes del secado, para lograr una redisolución impecable del producto de ácido silícico pulverulento, como mínimo, una sustancia hidrotrópica, sólida, orgánica, soluble en agua, que no tenga forma de sal. Como sustancias hidrotrópicas se denominan aquellos compuestos que producen un aumento de la solubilidad en agua de los compuestos orgánicos de difícil solubilidad ó insolubles en agua, sin que se presente una reacción química entre el material a disolver y la sustancia hidrotrópica (véase sobre esto H. Römpf, Chemie-Lexikon, 6ª edición, página 2838). Bajo sustancias "sólidas" se entienden aquellas sustancias cuyo punto de fusión se encuentra por encima de los 30°C. Preferentemente, el punto de fusión deberá encontrarse por encima de los 80°C para evitar una aglutinación del polvo durante el almacenamiento, también a temperaturas más elevadas.
5. Como tales sustancias hidrotrópicas entran, por ejemplo, en consideración, los compuestos acuosolubles de fórmula:
- 10.
- 15.
- 20.

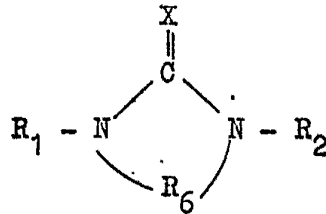


- en la que R₁ significa hidrógeno, un resto alquilo u oxialquilo, R₂ significa hidrógeno, un resto alquilo ó oxialquilo, R₃ significa un resto alquilo, oxialquilo,
- 30.

2da Edición

alcoxi, oxialcoxi ó $\begin{matrix} -N-R_4 \\ | \\ R_5 \end{matrix}$ en el que R_4 ó bien R_5 significan hidrógeno, restos alquilo u oxialquilo y X significa oxígeno o azufre, ó de fórmula:

5.



10.

en la que X, R_1 y R_2 tienen los significados anteriormente indicados y R_6 significa un resto alquileno con 2 - 3 átomos de carbono, que, en caso dado, puede estar sustituido por grupos hidroxilo y/o grupos alcoxi inferior y/o grupos alquilo inferior.

15.

Ulteriores sustancias hidrotropicas utilizables son, por ejemplo, los compuestos polihidroxi, tales como pentaeritrita, los conocidos mono- y disacáridos, tales como glucosa, manosa o sacarosa, D- o bien L-eritrita, dextrinas y poliglicoles con pesos moleculares de 1.300 - 20.000, aproximadamente.

20.

La cantidad en material hidrotropico necesario depende de la temperatura de secado. Como ya se ha mencionado anteriormente no es necesaria la adición de tales productos en el secado a temperatura ambiente; resulta, sin embargo,

25.

especialmente conveniente al emplear cantidades pequeñas de sales básicas de manera que el contenido en óxido, referido al SiO_2 se encuentre por debajo de un 20 %. Si se aumenta, sin embargo, la temperatura de secado, entonces son imprescindibles cantidades cada

30.

vez mayores de compuesto hidrotropico. Así, por ejem-



- plo, en una temperatura de secado, de larga duración, de 40 - 60°C, es imprescindible una adición de un 10 - 30 % de compuesto hidrotrópico, referido al SiO₂ en la solución, mientras para una temperatura de secado largo de 90°C, necesitan un 40 - 60 % y a 120°C, aproximadamente, un 65 - 75 % de compuesto hidrotrópico, referido al SiO₂, en la solución. Las temperaturas indicadas se refieren a la temperatura del producto. En los procesos de secado continuos es por lo tanto, conveniente secar la salmuera de sílice en corrientes paralelas, es decir, reduciendo la temperatura de secado según baja el contenido en agua.
- 5.
- 10.

- Compuestos hidrotrópicos adecuados son: úrea, alquilúreas y alquilénúreas cíclicas acuosolubles, tales como monoetilúrea, etilenúrea, dihidroxi-etilenúrea, propilenúrea e hidroxipropilenúrea. En igual forma son también especialmente adecuados los polialcoholes, tales como pentaeritrita, o bien mono- y disacáridos, así como poliglicoles con un peso molecular entre unos 1.300 - 10.000.
- 15.
- 20.

- Para estabilizar ampliamente las salmueras obtenidas por disolución de los productos de ácido silícico pulverulentos contra las oscilaciones del pH en la aplicación, es conveniente agregar a la solución mezclas tampón del secado. La cantidad a adicionar depende de la sal básica empleada y se puede variar entre amplios márgenes. Como mezcla tampón preferente sirve una de ácido acético y acetato de sodio, pero naturalmente también son adecuadas otras mezclas tampón conocidas que sean compatibles con las sales metálicas.
- 25.
- 30.



EJEMPLO 1.

En una solución de 57,5 kg de una sal de aluminio básica de fórmula $Al_2(OH)_5Cl$ en 320 kg de H_2O desalada, se agregan, bajo fuerte agitación, 540 kg de una solución coloidal de ácido silícico (contenido en SiO_2 28,5 %, pH 7,9 - 8,3, índice alcalino 1,8). Después de unos 10 minutos se calienta, agitando normalmente, a unos 60°C y se mantiene durante 2 horas a esta temperatura. Después de enfriar se agregan consecutivamente 32 kg de ácido acético al 60 %, 72 kg de urea y unos 10 kg de acetato de sodio cristalizado y se obtiene un pH de, aproximadamente, 3,5. La solución líquida, opalescente, se somete a un secado por pulverización en corriente paralela con una temperatura de entrada del aire de unos 170°C y una temperatura de salida del aire de unos 80°C. Se obtiene un polvo blanco, fluido, con una humedad residual de un 6,5 % que, también en agua fría, se disuelve totalmente. La solución opalescente obtenida es un excelente medio de apresto contra el des-teñido de textiles.

EJEMPLO 2.

En 290 cc de agua destilada se agregan 45 g de una solución acuosa al 24 % de $Al_2(OH)_5Cl$ y se agita brevemente. En esta mezcla se introducen y agitan, con una turbina, 135 g de una salmuera de ácido silícico, usual en el mercado (contenido en SiO_2 , aproximadamente, un 30 %, pH 8,2 - 8,5, viscosidad 1 cP, índice alcalino 2,5) y se deja, agitando normalmente, durante 1½ horas a 70°C. Después de enfriar, se agregan 3 cc de ácido acético al 60 % y 24 g de oxipropilenurea.



Se obtiene una solución débilmente opalescente. Esta solución se evapora a 90°C en el armario secador hasta un contenido residual en humedad de un 5 %. Se obtiene un producto pulverulento que se puede elaborar con agua, sin más, a una solución de salmuera de ácido silícico que se puede emplear para el apresto de textiles.

5.

EJEMPLO 3.

10. A una solución de 100 kg de oxiclорuro de zirconio (contenido en ZrO_2 , aproximadamente, 44 %) en 300 kg de agua desalada, se agregan, agitando fuertemente, 540 kg de una salmuera de sílice (datos, véase ejemplo 2). La salmuera ácida obtenida se agita durante otros 15 minutos y después se agregan 70 kg
15. de etilenurea y 25 kg de acetato de sodio cristalizado. Se obtiene de esta manera una solución líquida, opalescente, de reacción ácida (pH 1,4). El secado por pulverización se efectúa en corriente paralela, con una temperatura de entrada del aire de unos 170 -
20. 180°C y una temperatura de salida del aire de unos 70°C. Se obtiene así un polvo fino, blanco, flúido que tiene un contenido residual en humedad de, aproximadamente un 4,5 %. Este polvo se disuelve en agua fría prácticamente, sin residuo alguno y de una salmuera sílice ligeramente opalescente. En el apresto
25. contra el desteñido de textiles se demuestra que el producto en polvo de igual concentración en la solución posee, en comparación con la salmuera de sílice empleada para su preparación, como mínimo, el mismo
30. efecto.



EJEMPLO 4.

5. A una solución de 190 g de una sal de zirconio básica de fórmula $Zr(OH)_2(CH_3COO)_2$ en 600 g de agua destilada se agregan bajo agitación, lentamente 1.300 g de una solución de ácido silícico coloidal de reacción débilmente alcalina (contenido en SiO_2 , aproximadamente, 25 %, pH 7,7 - 8,1, índice alcalino 1,4). Después de 15 minutos se calienta agitando normalmente a 60°C y se deja durante 2 horas a esta temperatura. Al secar esta 10. solución en vacío entre 20 y 30°C se obtiene un polvo blanco, que se disuelve fácilmente en agua caliente de nuevo a una solución de ácido silícico coloidal débilmente opalescente.

15. Si el secado de esta solución se efectúa a unos 70°C quedando el producto expuesto durante largo tiempo a esta temperatura, se obtiene un polvo blanco que prácticamente ya no se disuelve en agua. Si por el contrario a esta solución se le agregan antes de secar 150 g de un polietilenglicol (peso molecular unos 2.500) 20. entonces se disuelve limpiamente en agua fría el polvo que se obtiene al secar a 70°C.

25. Para mejorar la estabilidad de las soluciones acuosas obtenibles con este polvo, especialmente para el apresto contra el desteñido de textiles, se le agregan convenientemente a la solución, antes de secar, adicionalmente, 65 g de ácido acético al 60 % y 20 g de acetato de sodio cristalizado.

EJEMPLO 5.

30. En una solución de 100 g de una sal de aluminio básica de fórmula $Al(OH)_2(CH_3COO)$ en 320 g de agua



- desalada, se vierten bajo agitación, 540 g de una solución de ácido silícico coloidal de reacción débilmente alcalina (datos, véase ejemplo 4). Después de adicionar 30 g de ácido acético al 60 %, se disuelven 70 g de glucosa y 10 g de acetato de sodio cristalizado. Se obtiene así una salmuera de sílice que al secar a temperatura entre 70 y 90°C da un polvo fluido que se disuelve fácilmente en agua. Este polvo contiene, referido al SiO₂, aproximadamente, un 34 % de Al₂O₃ y, aproximadamente, un 52 % de glucosa.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 6.

- A 160 g de ácido acético al 7,5 %, se agregan y agitan con una turbina 290 g de una solución al 24 % de Al (OH)₂Cl, después 500 g de una solución de ácido silícico coloidal (contenido en SiO₂ un 37 %, pH 8,8 - 9,3, índice alcalino, aproximadamente 6,4) y a continuación se envejece durante 2 horas a 50°C, bajo agitación normal. A esta solución se agregan, después de enfriar, 15 g de ácido acético al 60 % y 110 g de pentaeritrita.
- 15.
- 20.
- La solución obtenida (con aproximadamente 18,5 % de Al₂O₃ y un 60 % de pentaeritrita, referido al SiO₂ y un pH de, aproximadamente, 2,9) de, después de secar a unos 90°C, un producto pulverulento que se puede disolver fácilmente en agua fría y caliente. La solución así obtenida es
- 25.
- excelentemente adecuada para el apresto contra el desteñido de textiles.

EJEMPLO 7.

- La solución de 85 g de una sal de titanio básica de fórmula Ti(OH)(CH₃COO)₃ en 350 g de H₂O, se mezcló con 450 g de una solución de ácido silícico coloidal (con
- 30.

24 JUN.



tenido en SiO_2 , aproximadamente, un 30 %, pH 8,3 - 8,6, índice alcalino 3,0). bajo fuerte agitación y después se envejeció durante $1\frac{1}{2}$ horas a 55°C , bajo agitación normal. La solución obtenida se mezcló con 40 g de monoetilénrea, se ajustó con ácido clorhídrico a un pH de 1,6 y en el armario secador se secó a $55 - 60^\circ\text{C}$. El polvo fluido obtenido se disuelve muy bien en H_2O fría y caliente.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 3 de julio de 1968, nº P 17 67 934.4, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que concenden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento para la obtención de productos de ácido silícico pulverulentos; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de ácido silícico pulverulentos, que con agua dan salmueras de ácido silícico, caracterizado porque las salmueras de ácido silícico coloidales se agitan con soluciones de, como mínimo, una sal básica de metales tri- y/o tetra valentes, a soluciones claras opalescentes y estas soluciones se secan en la forma usual.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
25. 30.



caracterizado porque las sales básicas se emplean en tales cantidades que en la solución esté contenido un 12 - 50 % de óxido de metal, referido al SiO_2 .

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como sales básicas se emplean cloruros básicos del aluminio, zirconio y titanio.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque a la solución de salmuera de ácido silícico se añade, como mínimo, una sustancia hidrotrópica, sólida, orgánica, acuosoluble, en forma no salina y se seca a temperaturas más elevadas.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la sustancia hidrotrópica tiene un punto de fusión superior a los 80°C .

15. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque como sustancia hidrotrópica se emplea, como mínimo, un compuesto del grupo consistente en úrea, úreas sustituidas, úreas cíclicas y úreas cíclicas sustituidas.

20. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque como sustancia hidrotrópica se emplea un compuesto polihidroxí.

25. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque la sustancia hidrotrópica se añade en una cantidad de 20 - 60 % referido al SiO_2 .

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque a las soluciones se agregan mezclas tampón.

30. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las so-

24 JUN 1969



luciones de salmuera de ácido silícico se envejecen antes del secado, durante 1 a 2 horas, a temperaturas más elevada.

5. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque las soluciones de salmuera de ácido silícico se envejecen a 40 a 80°C.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el secado se realiza a más de 40°C.

10. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el secado se realiza mediante pulverización de la solución en corrientes paralela con el aire de secado.

15. 14ª.- Procedimiento para la obtención de productos de ácido silícico pulverulento; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

24 JUN. 1969

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE G.m.b.H.

.. GOMEZ ACEBO Y MODEY
s. p. Firmados F. Hernández Ruiz