

372100



P. 42.921.-

P 17 67 226.3

Verf. zur Herstellung von  
hochdisperssem absolut  
trockenem Siliciumdioxid.

372100

SECCION  
CLASIFICACION  
CLASE C-01  
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

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

entidad alemana

establecida en Weisfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),  
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE DIOXIDO DE SI-  
LICIO LIBRE DE AGUA ADSORBIDA Y DE GRUPOS SILANOL  
COMBINADOS, ABSOLUTAMENTE SECO Y DISPERSO" (Clase  
Internacional Colb)

=====



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de dióxido de silicio absolutamente seco muy disperso, por calentamiento de dióxido de silicio obtenido por vía pirógena, que conduce a productos que están libres de agua adsorbida y de grupos silanos situados cercanos entre si, conservándose totalmente al menos la estructura poco coherente típica de ácidos silícicos obtenidos pirogénicamente.

Al proceso de preparación de dióxido de silicio, basado principalmente en el desdoblamiento hidrolítico de tetracloruro de silicio en una llama, debe tal  $\text{SiO}_2$  muy disperso sus propiedades específicas, que consisten especialmente en el pequeño tamaño de partículas de las partículas primarias, en el favorable espectro de distribución de partículas y en la estructura de su superficie, en comparación con otros ácidos silícicos finamente divididos, preparados por vía química húmeda. El tipo de la preparación de  $\text{SiO}_2$  pirógeno hace que su estructura superficial esté formada esencialmente por tres tipos de denominados hidroxilos superficiales, que aparecen simultáneamente en cualquier aerogel de  $\text{SiO}_2$ . Estos tres tipos de hidroxilos son los siguientes:

1. Grupos silanol sobre la superficie, que dentro de su margen de actividad, a causa del alejamiento espacial o geométrico con relación a otros grupos silanol, no tienen ninguna posibilidad de reaccionar con acción mutua entre si, y por lo tanto han de ser designados como "grupos silanol libres" o aislados.

2. Grupos silanol de por si del mismo tipo que en 1, pero tan cercanos entre si que pueden entrar en acción mu



tua a través de puentes de hidrógeno, y por lo tanto han de ser designados como "grupos silanol combinados (enlace de puentes de hidrógeno)", y

5 3. Grupos hidroxilo de agua adsorbida sobre la superficie del aerogel de ácido silícico.

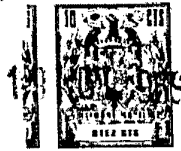
Ahora bien, de las propiedades de los aerogeles de  $\text{SiO}_2$ , no son responsables ni la totalidad de todos los grupos hidroxilos ni la totalidad de todos los grupos silanol - tal como se puede mostrar -, sinó que cada uno de estos tres tipos de hidroxilo contribuye en grado especial a las propiedades.

10 En la práctica se prefiere, de acuerdo con la experiencia, en calidad de material de carga, generalmente un dióxido de silicio muy puro y seco, el cual junto con grupos silanol muestra sin embargo además grupos hidroxilo, mientras que, en calidad de agente de adsorción o también en calidad de material de carga para fines especiales, se exige un  $\text{SiO}_2$  que esté lo más libre que sea posible de grupos hidroxilo y de grupos silanol situados cercanos entre si.

15 En el proceso de preparación de  $\text{SiO}_2$  muy disperso según el procedimiento de hidrólisis pirolítica, la precipitación o deposición de los óxidos finamente divididos se lleva a cabo a temperaturas tales que se evitan condensaciones indeseables de los productos resultantes durante la reacción, tales como por ejemplo agua o ácido clorhídrico acuoso. Los productos obtenidos bajo tales condiciones todavía contienen, sin embargo, adiciones, según el tipo de los productos de partida utilizados y de la oxidación o hidrólisis térmica. Si, en calidad de material de partida se

16.11.69

- 3 - 372100



utiliza por ejemplo tetracloruro de silicio, se obtiene un producto el cual, de acuerdo con la alta capacidad de adsorción del aerosol de ácido silícico resultante, retiene todavía ciertas cantidades de cloruro de hidrógeno. Según los procedimientos conocidos, para la eliminación del cloruro de hidrógeno, los óxidos muy dispersos son sometidos, por ejemplo inmediatamente después de su deposición a un tratamiento térmico a temperaturas de aproximadamente 200 a 500°C, en cualquier caso por debajo de la temperatura de incandescencia, o por el contrario se lleva a cabo, a temperaturas similares o más bajas, en isocorriente o en contracorriente, una desacidificación de los óxidos mediante vapor de agua recalentado, con lo cual se logra desde luego una buena desacidificación, pero no se puede excluir una cierta humedad residual sobre al aerogel.

Una de las propiedades más importantes del aerogel de  $\text{SiO}_2$  es, según es conocido, su acción espesante, desempeñando un papel la influencia de la humedad (agua adsorbida). En efecto, se puede mostrar que en tetracloruro de carbono un aerogel de  $\text{SiO}_2$  anhidro espesa todavía mejor que un aerogel de  $\text{SiO}_2$  con un contenido de 1 a 2% de agua. En general, estos productos satisfacen las exigencias, pero en sectores de empleo especiales se establece la exigencia de productos absolutamente secos.

Se puede obtener aerogel de  $\text{SiO}_2$  absolutamente seco por tratamiento en vacío bajo condiciones especiales (por ejemplo a temperatura elevada o con ayuda de destilación isoterma), reteniéndose no obstante siempre cantidades más o menos grandes de "grupos silanol combinados".

Es sabido además, a partir de investigaciones cien-

tíficas que un aerogel de dióxido de silicio, que se obtuvo por descomposición pirolítica de por ejemplo tetracloruro de silicio para formar un aerosol de dióxido de silicio, y por subsiguiente coagulación para formar el aerogel, después de una configuración por compresión a la forma de delgadas plaquitas, al calentar a 800-1000°C durante largo tiempo, por ejemplo durante 8 horas, bajo presión reducida de por ejemplo  $10^{-3}$  Torr, no solamente pierde el agua adherida, sino que también desprende una parte de sus grupos silanol con condensación para formar agua. Estos procesos pueden ser vigilados u observados por espectroscopia de infrarrojos, dándose a conocer por modificaciones en los sistemas de bandas que corresponden a los diversos tipos de hidroxilo. En este caso, es digno de mención que los denominados "grupos silanol libres" que se hacen visibles en el espectro de oscilación de infrarrojos en forma de bandas muy acusadas, se conservan a esta temperatura al menos hasta un cierto grado. Con tiempos de calentamiento menos largos se conservan también en considerable extensión los "grupos silanol combinados", dado que el completamiento o terminación de la condensación de estos grupos depende tanto de la temperatura como también del tiempo de acción.

Los procedimientos conocidos antes descritos para la preparación de productos absolutamente secos tienen la desventaja de que ni conducen a productos que están libres de grupos silanol combinados, ni - tal como en el caso de las investigaciones últimamente citadas pueden ser empleados a gran escala técnica, y además proporcionan productos que ya no muestran la estructura poco coherente del producto de partida y por lo tanto son inutilizables técnicamente.



Correspondió por lo tanto al invento la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación de dióxido de silicio absolutamente seco y muy disperso por calentamiento de dióxido de silicio obtenido por vía pirógena, que conduce a productos que están totalmente libres de agua adsorbida y de grupos silanol situados cercanos entre sí, no habiéndose modificado sin embargo los grupos silanol libres remanentes, y conservándose totalmente al menos la estructura poco coherente del producto de partida.

La característica del invento ha de ser vista en el hecho de que el aerogel de dióxido de silicio es tratado en lecho fluidificado con una corriente gaseosa anhidra a temperaturas en el margen de 700°C a 1000°C y bajo la presión normal desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos, preferiblemente durante un intervalo de tiempo desde 1 hasta 60 segundos.

Sorprendentemente, se pudo mostrar que un aerogel de SiO<sub>2</sub> preparado de acuerdo con el invento, el cual está libre de agua adsorbida y tampoco dispone ya de ningún "grupo silanol combinado", pero muestra el mismo número o incluso un número menor de "grupos silanol libres", densifica todavía mejor que un producto anhidro obtenido de manera usual.

Estos efectos sobre aerogeles de SiO<sub>2</sub> y también sobre determinados tipos de ácidos silícicos no pirógenos pueden lograrse de manera inesperada también sin empleo de presiones reducidas y sin largo tiempo de actividad, sometiendo un aerogel de SiO<sub>2</sub> (o los otros ácidos silícicos citados), en un aparato de funcionamiento continuo, a las temperaturas indicadas, durante corto tiempo, al tratamien



to con una corriente gaseosa anhidra. Convenientemente, se pueden introducir en contracorriente, por un lado, el aerogel de  $\text{SiO}_2$  y, por el otro lado, la mezcla gaseosa. Se trabaja convenientemente según este principio en un lecho fluidificado colocado verticalmente. La eliminación del agua y la condensación de la parte de los grupos silanol del aerogel de  $\text{SiO}_2$ , que pueden condensarse a estas temperaturas, tienen lugar de modo sorprendente, de manera considerablemente más rápida y también más completa que bajo condiciones de vacío. Como efecto sorprendente especial se debe hacer resaltar que durante el corto tratamiento a alta temperatura no se modifica el número de los denominados grupos silanol libres a diferencia del tratamiento en vacío, sino que se conserva casi en un 100%, lo cual se puede comprobar excelentemente por los espectros de infrarrojos de los productos. Este hecho tiene importancia especial, dado que a esta característica se deben las ventajas técnicas especiales del aerogel de  $\text{SiO}_2$  en comparación con los ácidos silícicos precipitados, cuyos grupos silanol están predominantemente cercanos entre sí en forma de los denominados grupos silanol combinados, careciendo absolutamente de importancia cuantitativa, en comparación con ellos, los eventuales grupos silanol libres.

Además es sorprendente que en el tratamiento a alta temperatura de acuerdo con el invento se conserve la total capacidad de rehidratación, lo cual está en contradicción con lo que se ha informado hasta ahora en la bibliografía sobre ácidos silícicos calcinados a estas altas temperaturas. Como otras ventajas, se ha de indicar que mediante tal procedimiento se eliminan totalmente del aerogel de

372100



SiO<sub>2</sub> también todas las impurezas que se volatilizan, eventualmente presentes, tales como por ejemplo cloruro de hidrógeno todavía presente. Las ventajas, de por sí conocidas, de un largo tratamiento térmico a bajas temperaturas se conservan por lo tanto sorprendentemente en el corto  
5 tratamiento a alta temperatura de acuerdo con el invento, evitándose sin embargo las desventajas descritas en cuestión de las altas temperaturas - evidentemente a causa del tiempo de permanencia extraordinariamente corto.

10 En forma de una etapa de procedimiento conectada a continuación, el presente procedimiento térmico puede ser incorporado directamente en un proceso de preparación de aerogel de SiO<sub>2</sub>, o puede ser conectado inmediatamente antes del tratamiento posterior en el lugar de la utiliza-  
15 ción, separado de este en cuanto al espacio y al tiempo, obteniéndose un aerogel de SiO<sub>2</sub> absolutamente seco con una simultánea desacidificación. La ausencia de grupos silanol combinados y de agua hace a este producto muy activo de una manera especial.

20 El invento concierne por lo tanto también al dióxido de silicio absolutamente seco, muy disperso, que se puede preparar de acuerdo con el procedimiento descrito. Este producto puede ser caracterizado totalmente porque, con-  
25 servando los grupos silanol libres, no posee ningún grupo hidroxilo de agua fijada en la superficie, ni ninguno o solo una cantidad extremadamente pequeña de aquellos grupos hidroxilo superficiales que son capaces de formar entre sí puentes de hidrógeno.

30 La alta actividad se refiere no solamente a la adición o adsorción de sustancias reactivas, sino también tan



to a reacciones químicas sobre los grupos silanol, que se  
llevan a cabo con tal producto de manera más fácil y más  
completa que con un aerogel no tratado o previamente seca-  
do, como también a reacciones químicas con los grupos si-  
loxano reactivos resultantes en cantidad considerable con  
5 el modo de tratamiento de acuerdo con el invento, los cua-  
les por un lado similarmente a los grupos silanol, son  
apropiados para la degradación o desdoblamiento de sustan-  
cias reactivas y a continuación de esto para reacción quí-  
mica, como por otro lado para la adición directa, de, por  
10 ejemplo, compuestos XH polares, tales como alcoholes, ami-  
nas, etc.

El producto obtenido puede ser incorporado directa-  
mente en un disolvente anhidro orgánico cualquiera y de  
15 esta manera se puede poner en condiciones de envío al aero-  
gel de  $\text{SiO}_2$  absolutamente seco, sin que durante el trans-  
porte o en el lugar de tratamiento penetre humedad en tal  
pasta.

Del modo descrito se puede transformar en aerogeles  
20 de  $\text{SiO}_2$  especialmente muy activos a los más diferentes ti-  
pos de por ejemplo dióxido de silicio pirógeno, que puede  
también ser hecho hidrófobo o ser provisto con un trata-  
miento superficial adecuado activo de otra manera.

Así, por ejemplo, como productos de partida, aeroge-  
25 les de  $\text{SiO}_2$  con superficies entre 100 y 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , con los  
más diferentes contenidos de agua entre 0,2 y 5,0%, reci-  
bieron, después del tratamiento, propiedades modificadas,  
que se exteriorizaron, además de en una elevación de su  
pH y además de en la modificación de sus superficies, en  
30 una acción de espesamiento considerablemente superior y en



tixotropía. También aerogeles de  $\text{SiO}_2$  con impurezas orgánicas proporcionan sorprendentemente, en el tratamiento que dura solamente pocos segundos, aerogeles muy activos y extremadamente puros.

5            En los siguientes ejemplos se explica con más detalle el invento.

Ejemplo

10            1).- Un aerogel de  $\text{SiO}_2$  (1) (380 m<sup>2</sup>/g, superficie no tratada) fue secado (2) a 110°C y  $10^{-3}$  Torr durante 1,5 horas, además fué tratado (3) durante menos de 1 minuto a 950°C y a 3-4 Torr en un horno tubular, y en otra muestra fue tratado (4) durante menos de 1 minuto a 950°C y a la presión normal en contracorriente con una mezcla gaseosa que contenía oxígeno previamente calentada a aproximadamente 150 hasta 200°C.

15            De las cuatro muestras, de las cuales la muestra secada 2, y las muestras 3 y 4 tratadas térmicamente a 950°C se derivan del mismo aerogel de  $\text{SiO}_2$  (muestra 1), se suspendieron cantidades iguales en igual cantidad de tetracloruro de carbono y se fundieron en tubitos. De esta manera, dejaron observar claramente también durante largo tiempo el espesamiento muy diferente. Después de un tiempo de almacenamiento de 4 meses en los tubitos cerrados, se conservaban todavía totalmente las diferencias en el es-  
20            pesamiento.

25            2) en un horno tubular de cuarzo con una longitud de 1,20 m, con un diámetro de 25 mm y una zona de caldeo de 1 m de longitud, un aerogel de  $\text{SiO}_2$  recientemente preparado (superficie 300 m<sup>2</sup>/g) con un contenido de agua normal

19 NO



(agua físicamente sorbida, adsorbida) de aproximadamente 0,5%, fue transformada en aerogel de  $\text{SiO}_2$  puro, absolutamente seco, libre de grupos silanol combinados, tal como se pudo comprobar por espectros de I.R. del producto de partida y del producto final. El producto obtenido muestra en el espectro de infrarrojos - medido en  $\text{CCl}_4$  - entre 4000 y 2.000  $\text{cm}^{-1}$  solo una única banda intensa y estrecha a aproximadamente 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

En una hora, según el caudal, se obtuvieron 500 a 800 g del producto seco descrito. En contracorriente se hicieron pasar 50 a 100 litros/hora de aire previamente calentado a 100-200°C.

3).- Un aerogel de  $\text{SiO}_2$  con pH 2,55 fue desacidificado en el aparato antes descrito, después de un tiempo de permanencia de 1 segundo a pH 3,30, y después de otro segundo más de tiempo de permanencia a un pH de 3,85.

4).- Un aerogel de  $\text{SiO}_2$  (superficie 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) con un pH de 2,50 fue sometido a un tiempo de permanencia de 2 a 5 segundos en el aparato antes citado. Después de esto tenía un pH de 3,50.

Del producto resultante se preparó una suspensión al 5% en tetracloruro de carbono anhidro y puro; 20 minutos después de la preparación de la suspensión se midió con el reómetro (Etapas 1) una viscosidad por encima de 480 c.p. mientras que para la viscosidad del producto de partida, correspondientemente medida, se encontró un valor de 384 cp.

5).- En el aparato descrito en el Ejemplo 2 se trató un aerogel de  $\text{SiO}_2$  hecho hidrófobo. En el producto obtenido ya no se podía comprobar nada de carbono - con un

16.11.69

- 11

372100



19 NOV. 1969

caudal horario de 500 g,-

5 6).- a) un dióxido de silicio activísimo preparado según el Ejemplo 2 fue cargado a 20°C con vapor de metanol, dejándosele permanecer bajo exclusión de otros gases durante 4 horas bajo la presión de vapor de saturación de metanol a 20°C. A continuación, el producto obtenido fue sometido durante media hora a una temperatura de 100°C con un vacío de  $10^{-3}$  Torr. El análisis mostró después de esto un contenido de carbono de 0,4%.

10 b) El mismo dióxido de silicio, pero no sometido al corto tratamiento térmico, proporcionó por el contrario, después de eliminar por secado el agua adsorbida a 100°C, y de ser tratado del modo descrito en a), un contenido de carbono de solo 0,02%.

15 7).- En un horno tubular de cuarzo calentado a 900-1100°C con una longitud de 1200 mm y una zona de caldeo activa de 1000 mm de longitud con un diámetro interno de 150 mm, un Aerosil almacenado durante dos años aproximadamente (superficie 200 m<sup>2</sup>/g) con un contenido de humedad (agua sorbida físicamente, adsorbida) de aproximadamente 2%, fue transformado en aerogel de SiO<sub>2</sub> puro, absolutamente seco, libre de grupos silanol combinados, tal como se comprobó por espectros de infrarrojos del producto de partida y del producto final. El producto obtenido mostró en el espectro de infrarrojos entre 4000 cm<sup>-1</sup> y 2000 cm<sup>-1</sup> solo una única banda intensa y estrecha a aproximadamente 3700 cm<sup>-1</sup>.

25 En una hora se obtuvieron 10 kg del producto seco descrito. En contracorriente se hicieron pasar aproximadamente 4 ml/hora de aire seco previamente calentado a 300°C.

30



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º.- Procedimiento para la preparación de dióxido de silicio libre de agua adsorbida y de grupos silanol combinados, absolutamente seco y muy disperso, por calentamiento de dióxido de silicio obtenido por vía pirógena, caracterizado porque el aerogel de dióxido de silicio es tratado en lecho fluidificado con una corriente gaseosa anhídrica a temperaturas dentro del margen de 700°C hasta 1000°C y bajo la presión normal desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos, preferiblemente durante un intervalo de tiempo de 1 hasta 60 segundos.

10

15

2º.- Procedimiento para la preparación de dióxido de silicio libre de agua adsorbida y de grupos silanol combinados, absolutamente seco y disperso.

20

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

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

Madrid,

P.A.

378 100