

24



P.- 57.344

HA Patente

OZ 73 081

Dr. Sk/Ro

29514

MEMORIA DESCRIPTIVA

CO1B // 109K

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE POLISILICATOS DE METALES ALCALINOS"

(Clase Internacional CO1b)

8-5-74.



La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la preparación de una solución de polisilicato de metal alcalino, en el que se obtienen soluciones de polisilicato con una elevada proporción de SiO_2 a óxido de metal alcalino, que están casi exentas de iones extraños, al sistema, principalmente de otros iones de metales alcalinos. La proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ (Me = Li, Na, K) es en los polisilicatos desde 2,5 : 1 hasta 5,5 : 1, y el contenido de SiO_2 en estas soluciones puede encontrarse entre 16 y 23% en peso.

Las soluciones de polisilicato de sodio y de potasio, que son también conocidas como vidrios solubles, se obtienen, como es sabido, por fusión de arena de cuarzo con carbonato de sodio o con carbonato de potasio y por disolución subsiguiente de la masa fundida con agua a presión. Una consecuencia desfavorable con este procedimiento, junto al elevado gasto de energía y aparatos, es que sólo se obtienen soluciones cuya proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ o de $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ sólo puede llegar como máximo a aproximadamente 3,9 : 1. Sin embargo, para las aplicaciones de soluciones de polisilicatos son deseables proporciones molares que estén en lo posible entre 4 y 5 : 1, por lo que este procedimiento conocido no se presta para la preparación de soluciones

25
8-5-74.



de polisilicatos especialmente deseadas.

5 Por el contrario, en la forma antes des-
crita no se pueden preparar soluciones de polisilicato
de litio con esta proporción molar o con una inferior,
puesto que en este procedimiento se forman preferente-
mente metasilicato y disilicato, que son difícilmente
solubles en agua. Por ello la preparación de polisili-
cato de litio se lleva a cabo generalmente haciendo
reaccionar SiO_2 amorfo con solución acuosa de LiOH .
10 Sólo con mantenimiento exacto de condiciones especia-
les de reacción, esta reacción conduce a una solución
de polisilicato. Como productos secundarios se forman
muy fácilmente disilicatos y metasilicatos o también
silicatos hidratados insolubles de diferentes composi-
15 ciones, que son insolubles en la mezcla de reacción.
Por lo tanto estos silicatos de litio tienen que ser
separados de la solución por filtración en una etapa
de trabajo realizada por separado; a causa de la fuer-
te alcalinidad y de la elevada viscosidad de las solu-
20 ciones, esta etapa de trabajo va unida con frecuencia
a complicaciones.

25 Se han propuesto ya varios caminos para
soslayar estas complicaciones, tales como, por ejemplo,
trabajar a temperatura elevada con empleo de presión o
con mantenimiento de determinadas velocidades de agita-
8-5-74.



ción, o separar mediante filtración en caliente los polisilicatos insolubles a temperaturas elevadas, que se disuelven de nuevo al enfriar el precipitado. Sin embargo, estos procedimientos obligan a un gasto adicional en instalaciones y no resuelven el problema de la producción adicional de silicatos de litio insolubles en agua, por lo que la etapa final de trabajo es siempre una purificación adicional por filtración.

En estos procedimientos mencionados influye desventajosamente el hecho de que hay que partir de un SiO_2 amorfo poroso, que tiene que ser preparado únicamente por un procedimiento separado, que comprende varias etapas. Para este procedimiento es también inadecuado un SiO_2 amorfo pero denso, como se presenta, por ejemplo, en el vidrio de cuarzo.

Se pueden preparar también soluciones de polisilicato de litio a partir de soles de SiO_2 , mezclando éstos con una solución de LiOH . Para ello se ofrecen dos modos de procedimiento : o bien se hace reaccionar un sol de SiO_2 estabilizado por iones Na^+ o K^+ con la solución de LiOH , obteniéndose un polisilicato de litio impurificado por estos iones de metales alcalinos; o bien se emplea un sol de SiO_2 exento de iones de metales alcalinos, que se obtiene haciendo pasar un sol de SiO_2 que contiene iones de metales alca-

8-5-74.

24



linos a través de un intercambiador de iones. Ambos procedimientos tienen inconvenientes : o bien se obtiene un polisilicato de litio impurificado o, a causa del tratamiento con el intercambiador de iones, se tiene un
5 gasto adicional en instalaciones.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polisilicatos de metales alcalinos, con una proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ (Me = Li, Na, K) desde 2,5 : 1 hasta 5,5 : 1
10 y un contenido desde 16 hasta 23% de SiO_2 , que está caracterizado porque se hacen reaccionar tetraalcooxisilanos de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$, en la que R significa radicales alcohilo con 1-3 átomos de C, iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada, con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino a temperaturas entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción, y a continuación se separa por destilación a temperaturas de hasta 100°C el alcohol formado en la reacción, ajustándose el contenido de agua de la solución eventualmente por adición de agua durante la destilación o a continuación de la misma, de forma que la solución tenga el contenido deseado de sustancias sólidas, y luego la solución obtenida se deja enfriar con agitación.

25 Empleado este procedimiento, los inconvenientes
8-5-74.



24 AGO. 1974

venientes antes citados de los procedimientos conocidos hasta ahora no aparecen o lo hacen sólo en una extensión despreciable, y se obtienen soluciones de polisilicatos de metales alcalinos casi libres de iones extraños al sistema. Además, el procedimiento se puede llevar a cabo sin gran gasto de instalaciones y no necesita ninguna medida de procedimiento especial adicional.

5 El tetraalcoxisilano a emplear como producto de partida es un compuesto fácilmente preparable a escala industrial, que se obtiene, por ejemplo, según 10 la Patente Alemana 1 793 222 por reacción de silicio con el correspondiente alcohol en presencia del éster alcohílico de ácido ortosilícico deseado. De preferencia se emplea en el presente procedimiento el éster me- 15 tílico (= tetrametoxisilano); sin embargo, se pueden emplear también otros ésteres, cuyo componente alcohólico hierva a presión normal hasta alrededor de 100°C.

El hidróxido de metal alcalino se añade al tetraalcoxisilano de preferencia en forma de solución acuosa. Sin embargo se puede también añadir primero el hidróxido de metal alcalino en forma sólida y a continuación mezclar la suspensión con agua. La cantidad del hidróxido de metal alcalino a añadir se ajusta a la proporción molar deseada de SiO_2 : óxido de metal 20 alcalino. La cantidad del agua a añadir o la concentra- 25

8-5-74.

24



5 ción de la solución de hidróxido de metal alcalino depende del contenido deseado de sustancia sólida de la solución. La proporción molar de SiO_2 : Me_2O preferida debe estar desde 4,5 : 1 hasta 4,8 : 1; en consecuencia, el contenido preferido de SiO_2 está entre 20 y 22% en peso. Un contenido de SiO_2 , mayor de aproximadamente 23% en peso, no se puede lograr en la preparación de polisilicatos de litio según el presente procedimiento, puesto que a partir de esta concentración precipitan de la solución silicatos con composiciones no definibles exactamente. En principio es también posible preparar según el presente procedimiento soluciones con 10 un contenido de SiO_2 inferior a 16% en peso, pero tales soluciones son de pequeño interés técnico.

15 Cuando la cantidad de agua empleada conjuntamente con el hidróxido de metal alcalino es mayor que la que corresponde al contenido de sustancia sólida deseado, la destilación del alcohol formado en la reacción se lleva a cabo de forma que en la separación por destilación del alcohol a continuación de la misma se separe 20 por destilación el exceso de agua.

Por el contrario, cuando la cantidad de agua empleada conjuntamente con el hidróxido de metal alcalino corresponde sólo aproximadamente al contenido deseado de sustancia sólida de la solución de polisili

25
8-5-74.

cato o es incluso inferior a ésta, se añade la cantidad necesaria de agua durante la destilación del alcohol o inmediatamente a continuación de ésta.

5 Para la realización práctica del presente procedimiento se procede de preferencia disponiendo previamente el tetraalcoxisilano y añadiendo a continuación la solución de hidróxido de metal alcalino en porciones y con agitación. La reacción es fuertemente exotérmica, de forma que inicialmente el alcohol separado
10 (especialmente cuando se emplea tetrametoxisilano) entra en ebullición. Cuando la reacción ya no transcurre en forma tan tumultuosa, se puede realizar más rápidamente la adición de la solución de hidróxido de metal alcalino. Después de terminada la adición del hidróxido
15 de metal alcalino, en el recipiente con mecanismo agitador hay una suspensión viscosa.

Esta suspensión se calienta y a continuación se empieza inmediatamente con la separación por destilación del alcohol formado; con ello, en la preparación de soluciones de polisilicato de sodio o de potasio, el contenido del matraz se hace visiblemente más fluido, hasta que después de la separación por destilación del alcohol a 90°C queda una solución transparente pero muy viscosa. El correspondiente polisilicato de litio es insoluble a las temperaturas correspondientes;
20
25

8-5-74.



sólo al enfriar, lo que se tiene que realizar con agitación, se forma a partir de la suspensión viscosa, a temperaturas de alrededor de 50°C, una solución de polisilicato de litio casi transparente, poco viscosa.

5 El alcohol debe ser eliminado lo más completamente posible; cuanto más alcohol esté aún presente en la solución deseada de polisilicato, más turbia es ésta. Por ello es recomendable separar el alcohol por destilación hasta un contenido residual de 2% en peso, pero de preferencia inferior a 1% en peso.

10 El agua que pasa junto con el alcohol durante la separación por destilación se añade de nuevo al contenido del recipiente, en el caso de que sea necesario, después del término de la destilación. Sin embargo, se puede también separar el alcohol en estado casi puro utilizando una columna de destilación, de forma que no salga del aparato ninguna proporción apreciable de agua; de este modo, el contenido de agua en el recipiente de reacción puede ser mantenido casi constante.

15 Sin embargo es importante, especialmente en la preparación de soluciones de polisilicato de litio, que el agua necesaria para la obtención del contenido deseado de sustancia sólida se añada a la suspensión aún caliente.

25 En principio es también posible añadir el

8-5-74.

24



tetraalcoxisilano a una solución de hidróxido de metal alcalino previamente dispuesta o hacer entrar simultáneamente en un matraz ambos participantes en la reacción. La transformación posterior se realiza entonces en la forma antes descrita.

5

Según el presente procedimiento se pueden preparar también soluciones de polisilicato de sodio y de potasio cuya proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ (o K_2O) es superior a 5,5 : 1. Sin embargo, entonces estas soluciones tienen sólo un contenido de sustancia sólida inferior a 16% en peso de SiO_2 . Si se intenta elevar el contenido de sustancia sólida, se obtiene a temperatura ambiente una masa desde muy viscosa hasta sólida, que por adición de agua se transforma de nuevo en un líquido.

10

15

El presente procedimiento es especialmente muy adecuado para la preparación de soluciones de polisilicato de litio con la proporción molar mencionada. Tales soluciones de polisilicato de litio, en especial aquellas en las que la proporción molar $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ está entre 4,2 : 1 y 4,8 : 1, son particularmente muy adecuadas como aglutinantes para pinturas y recubrimientos ricos en zinc, que son conocidos con el nombre general de pinturas de polvo fino de zinc.

20

25

En la preparación de soluciones de polisi

8-5-74.

24



licato de litio con empleo de tetrametoxisilano es también posible mezclar el tetrametoxi-silano, antes de la adición de la solución de hidróxido de litio, con agua y con un compuesto inorgánico u orgánico con reacción ácida, y a continuación añadir la solución de hidróxido de litio.

Las soluciones de polisilicatos alcalinos obtenibles según el presente procedimiento sirven además para la ignifugación de papel y de madera así como para la impregnación de madera, con objeto de preservar ésta de podredumbre o de insectos perjudiciales, tales como por ejemplo carcomas.

Ejemplo 1

En un recipiente con mecanismo agitador, con una capacidad de 450 litros, se cargan 88,6 kg de una solución al 90% de tetrametoxisilano en metanol. A ella se añade por porciones una solución de 9,3 kg de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en 180 kg de agua; los primeros 30 kg de ella se añaden lentamente, a causa de la vigorosa reacción que se produce al principio de la transformación. Acto seguido se calienta y se separa por destilación el metanol, posteriormente mezclado con porciones de agua, hasta una temperatura de la parte superior de 98°C . Se retiran 137 kg de destilado con un contenido de agua de aproximadamente 41%. A la suspensión espesa en

8-5-74.

24 AGO. 1974

el dispositivo de agitación se añaden entonces, aún en estado caliente, 9,7 kg de agua y después se enfría a temperatura ambiente con agitación, formándose una solución sólo ligeramente turbia. En la purificación por filtración subsiguiente se libera esta solución de las sustancias en suspensión. Se obtienen 148 kg de una solución de polisilicato de litio puro. La solución contiene 19,4% de SiO_2 y 2,11% de Li_2O lo que corresponde a una proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ de aproximadamente 4,6. El contenido de grupos OCH_3 en la solución es inferior a 2%.

Ejemplo 2

A una cantidad de 798 g de tetrametoxisilano, que se encuentra en un dispositivo agitador de laboratorio, se añade por porciones una solución de 90,6 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1.306 g de agua, al principio con cuidado, y después más rápidamente. El metanol que queda libre se separa, relativamente puro, a través de una columna, retirándose el destilado hasta una temperatura de la parte superior de 98°C . La pequeña cantidad de agua que ha pasado al término de la destilación se añade a la suspensión aún caliente que se encuentra en el dispositivo de agitación. A continuación se enfría a temperatura ambiente manteniendo la agitación. Con el descenso progresivo de la temperatura, el contenido del

8-5-74.

24 AGO 1974

matraz se hace cada vez más transparente. Después de la filtración final a transparencia se obtuvieron 1.426 g de solución de polisilicato de litio. El análisis da 19,7% de SiO_2 y 2,04% de Li_2O , correspondiendo a una proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O} = 4,7$. El contenido de OCH_3 es de aproximadamente 0,15%.

Ejemplo 3

En un dispositivo agitador de laboratorio se disponen previamente 798 g de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. A ello se añaden 92,7 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en forma sólida. A continuación se añade lentamente agua, por porciones y con agitación. Se llega a una reacción vigorosa, que por adición progresiva de agua va disminuyendo lentamente. La masa pastosa y difícilmente agitable formada entretanto en el dispositivo de agitación se hace luego cada vez más "líquida" y más fácilmente agitable. Después se retira inmediatamente el metanol hasta una temperatura de la parte superior de 98°C . Después de adición de la cantidad de agua que había pasado junto con el metanol en la separación por destilación, se enfrió adicionalmente con agitación. Se obtuvo una solución turbia, viscosa, cuyo análisis dio un contenido de 20,4% en peso de SiO_2 , 2,1% en peso de Li_2O y 1,5% en peso de grupos OCH_3 . La proporción molar de $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ fue por lo tanto de 4,85 : 1.

8-5-74.

24 100-000

Ejemplo 4

A una cantidad de 1.092 g de tetraetoxisilano, dispuestos previamente en un dispositivo agitador de laboratorio, se añade una solución de 90,6 g de LiOH. H₂O en 1.307 g de agua. La adición por porciones no necesita ser demasiado lenta, puesto que la reacción es menos vigorosa que con Si(OCH₃)₄. Al término de la adición de la solución de hidróxido de litio hay en el recipiente de agitación una suspensión viscosa. El etanol liberado se elimina a través de una columna y la proporción de agua que ha pasado con él se añade de nuevo a la parte inferior de la columna. Después del enfriamiento de la solución de reacción, con agitación constante, se forma un líquido enturbiado por un precipitado, que se filtró.

Análisis de la solución filtrada : SiO₂ = 19,1%, Li₂O = 1,9%, contenido de OC₂H₅ = 1,1%. La proporción molar de SiO₂ : Li₂O = 5,1 : 1.

Ejemplo 5

A 798 g de tetrametoxisilano, que se disponen previamente en un dispositivo agitador de laboratorio, se añade por porciones una solución de 127 g de KOH (técnico, al 88,5%) en 1.270 g de agua. La reacción transcurre menos vigorosamente, en comparación con la reacción con hidróxido de litio, pero se alcanza el pun

8-5-74.

24 AGO 1974

to de ebullición del metanol que queda libre. Primera-
mente se forma de nuevo en el recipiente de agitación
una masa pastosa. Acto seguido se separa el metanol por
destilación y se añade de nuevo la proporción del agua
5 que ha pasado con él al contenido del dispositivo de
agitación. Ya a aproximadamente 95°C se presenta una so-
lución transparente, que al enfriar se hace progresiva-
mente más viscosa. Al dejar reposar durante la noche se
formó una masa homogénea sólida, que por adición de
10 unos 200 ml de agua se transformó de nuevo en un líqui-
do, que luego se pudo filtrar bien. Análisis: SiO₂ = 16,4%,
K₂O = 5,2%, contenido de OCH₃ = 0,3%. SiO₂ : K₂O = 4,9 : 1.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en la República Federal Alemana, el 25 de
15 Agosto de 1973, bajo el Nº P 23 43 026.4, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

18
8-5-74.

Los puntos de invención propia y nueva que



24 AGO. 1974

se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1a.- Procedimiento para la preparación de
soluciones acuosas de polisilicatos de metales alcali-
nos con una proporción de SiO_2 : Me_2O de 2,5 : 1 a
5,5 : 1 (Me = Li, Na, K) y un contenido de SiO_2 de
16 - 23%, caracterizado porque se hacen reaccionar te-
traalcoxisilanos de la fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$, en la
10 que R representa radicales alcohilo con 1-3 átomos de
C, iguales o diferentes, de cadena recta o ramificada,
a temperaturas entre la temperatura ambiente y el pun-
to de ebullición de la mezcla de reacción, con una so-
lución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, a con-
15 tinuación se separa por destilación el alcohol formado
en la reacción, ajustándose el contenido de agua de la
solución al contenido deseado de sustancias sólidas du-
rante la destilación o a continuación de la misma, y
después se deja enfriar con agitación la solución obte-
20 nida.

2a.- Procedimiento según la reivindica-
ción 1a, caracterizado porque como tetraalcoxisilano se
emplea tetrametoxisilano.

25 3a.- Procedimiento según una de las rei-
vindicaciones 1a y 2a, caracterizado porque, como hidró-
8-5-74.



xido de metal alcalino, se añade al tetraalcoxi-silano una solución acuosa de hidróxido de litio.

5 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el contenido de agua de la solución de hidróxido de metal alcalino a añadir es mayor que la cantidad teóricamente necesaria para el contenido de sustancias sólidas deseado, y el exceso de agua se separa por destilación conjuntamente con el alcohol.

10 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el contenido de agua de la solución de hidróxido de metal alcalino a añadir es igual o inferior a la cantidad teóricamente necesaria para el contenido de sustancias sólidas deseado y la cantidad de diferencia de agua necesaria se añade durante la separación por destilación del alcohol o después de la misma.

15 6ª.- Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de polisilicatos de metales alcalinos.

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



-3 MAR. 1976

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

Madrid, -3 MAR. 1976
P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.

27-2-76
VGD.