



ESPAÑA

18 ES	11	NUMERO	19 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
			31-10-1974

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
27455 A/74	19-9-1974	ITALIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01F	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES CON PROPIEDADES MECANICAS MEJORADAS"

71 SOLICITANTE (S)
SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

72 INVENTOR (ES)
Franco BUONOMO, Vittorio FATTORE y Bruno NOTARI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales con propiedades mecánicas mejoradas, y más particularmente para la obtención de materiales con elevada estabilidad térmica y mecánica constituidos por óxidos metálicos, sustancialmente libres de óxidos de silicio.

En la Solicitud de Patente de Invención Nº 431.755, a nombre de la misma entidad solicitante, se describen ya materiales con elevada estabilidad mecánica y térmica, obtenidos mediante tratamiento de los óxidos, cuyas características mecánicas deban ser mejoradas, con un compuesto de silicio y sometiendo el producto así obtenido a secado y a una oxidación controlada. Los productos obtenidos con el procedimiento de dicha Solicitud presentan características de estabilidad mecánica y térmica notablemente mejoradas respecto a los materiales de partida.

La obtención de materiales con buenas características presupone, sin embargo, una oxidación controlada del producto orgánico que permanece unido a la superficie del material, ya que la oxidación incontrolada da lugar a modificaciones del material que deba tratarse, debidas a aumentos locales de temperatura durante el tratamiento. Tales inconvenientes resultan todavía más marcados cuando el compuesto de silicio empleado contiene radicales orgánicos y halógenos, ya que el aumento de temperatura durante la oxidación, juntamente con la presencia de compuestos halógenos que se forman, afecta al material que deba tratarse de tal modo que reduce considerablemente las características mecánicas y térmicas

del mismo.

Ahora se ha descubierto que es posible obtener materiales que presenten elevadas características térmicas y mecánicas, sin que se produzcan los susodichos inconvenientes, mediante un procedimiento sencillo y económico que comprende las siguientes etapas:

- a) impregnación del material con un compuesto de silicio dotado de radicales hidrolizables,
- b) extracción de los productos de la reacción y del compuesto de silicio en exceso,
- c) hidrólisis del compuesto de silicio ligado al material y extracción de los productos de hidrólisis.

Mediante el procedimiento según la presente invención se consiguen dos finalidades. Por una parte, se evita la oxidación de los compuestos orgánicos en la superficie del material y los consiguientes recalentamientos locales que reducen las características mecánicas y térmicas del producto, y, por otra parte, se puede recuperar el material orgánico, el cual en algunos casos puede ser utilizado para la obtención de los compuestos de silicio.

Como productos hidrolizables del silicio pueden mencionarse los siguientes: tetraésteres del ácido silícico, tales como ortosilicato de metilo, ortosilicato de etilo, ortosilicato de n-propilo, ortosilicato de isopropilo, ortosilicato de n-butilo, ortosilicato de sec-butilo, ortosilicato de isobutilo, ortosilicato de n-pentilo, ortosilicato de isoamilo, ortosilicato de hexilo, ortosilicato de etil-butilo, ortosilicato de octilo, ortosilicato de

fenilo, ortosilicato de bencilo; halógeno ésteres del ácido ortosilícico, tales como monocloro, monofluoro metil, etil, propil, butil ésteres del ácido ortosilícico, dicloro, dibromo, difluoro metil, etil, propil, butil ésteres del ácido ortosilícico, tricloro, tribromo, trifluoro metil, etil, propil y butil ésteres del ácido ortosilícico; sales orgánicas de silicio, tales como el tetra-acetato de silicio, etc.

La hidrólisis del compuesto orgánico de silicio ligado al material tratado puede efectuarse a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 500°C.

Dicha hidrólisis puede realizarse bajo presión y (o) se puede emplear vapor recalentado.

En algunos casos resulta ventajoso adicionar agentes que favorezcan la hidrólisis, tales como ácidos o bases.

El tratamiento de impregnación ha sido ya descrito en la susodicha Solicitud de Patente de Invención, por lo que se expondrá sólo brevemente en la siguiente descripción.

La impregnación puede efectuarse en fase líquida, en presencia o no de disolventes del compuesto de silicio, a presión atmosférica o superior a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 300°C, o bien el tratamiento puede efectuarse en fase vapor haciendo pasar los vapores del compuesto de silicio sobre el material que deba ser tratado.

También la extracción de los productos de la reacción y del exceso del compuesto de silicio se efectúan de acuerdo con la técnica descrita en la citada Solicitud de Patente

de Invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin que, sin embargo, sean limitativos de la misma.

Más particularmente, los siguientes ejemplos se refie-  
5 ren a la estabilización de  $\gamma$ -alúmina, la cual se emplea  
como soporte para catalizadores en numerosas reacciones  
químicas a escala industrial, y a las alúminas estabilizadas  
que presentan, después de calentamiento a 1200°C durante  
24 horas, la sola transformación de la fase  $\gamma$  a la fase  $\delta$ .  
10 Dichas alúminas estabilizadas, mediante tratamiento durante  
40 horas a 250°C y a una presión de 15 atmósferas de vapor  
de agua, mantienen inalteradas su estructura cristalina,  
sus excepcionales propiedades mecánicas y térmicas, y su  
área superficial. Además, la  $\gamma$ -alúmina estabilizada según  
15 el procedimiento de la invención presenta, después de un  
tratamiento a 1100°C durante 24 horas, una contracción de  
volumen inferior al 20 %.

#### EJEMPLOS 1-8

100 g de  $\gamma$ -alúmina esferoidal, con un volumen total de  
20 poros de 0,8 cc/g, se sumergen en 200 cc de un derivado  
orgánico del silicio y se mantienen en contacto con el líqui-  
do durante 30 minutos. Luego se separa el sólido del líquido  
en exceso y se lo transfiere a un reactor tubular de vidrio  
introducido en un horno eléctrico; se envía una ligera  
25 corriente de nitrógeno y se calienta el todo lentamente  
hasta la temperatura de ebullición del derivado de silicio  
a fin de destilar completamente los productos obtenidos por  
reacción entre la alúmina y el derivado orgánico del silicio

empleado, así como el exceso no reaccionado del mismo.

Entonces se alimenta, juntamente con nitrógeno, vapor de agua y se mantiene la temperatura a 200°C.

Los grupos hidrolizables ligados al silicio reaccionan con agua y son destilados y condensados en el exterior del reactor. Cuando ha terminado la reacción y en el exterior se condensa solamente agua, se interrumpe la alimentación de vapor de agua y se deja enfriar la muestra así preparada.

Los derivados orgánicos del silicio empleados y las temperaturas de destilación se indican en la siguiente tabla.

De la alúmina así preparada se determinan la resistencia a la abrasión, antes y después de un tratamiento térmico a 1100°C durante 24 horas, la contracción de volumen y las variaciones del área superficial después de un tratamiento análogo.

En la tabla se indican también los resultados del examen con rayos X de algunas muestras después de un tratamiento a 1200°C durante 24 horas.

La determinación de la resistencia a la abrasión se efectúa mediante empleo de un recipiente de acero, con un volumen de 18 cc, el cual se llena al 80 % con el material de prueba.

A dicho recipiente se aplica, mediante un aparato adecuado, una vibración a alta frecuencia durante 30'.

Antes del comienzo de los ensayos, la muestra bajo examen, mantenida en un horno a 150°C durante 2 horas, se deja enfriar a temperatura ambiente en atmósfera anhidra

y luego se pesa cuidadosamente. Al término de los ensayos de abrasión, la muestra recuperada se criba mediante un tamiz que elimina las fracciones de gránulos, se sopla con aire para separar el polvo adherido a las pequeñas esferas, se vuelve a secar a 150°C durante 20 horas y luego se pesa.

La resistencia a la fricción (K) se expresa como pérdida porcentual en peso de la muestra.

Los resultados obtenidos de las diversas determinaciones se indican en la misma tabla.

El Ejemplo 8 se refiere a la alúmina como tal y se indica a título comparativo.

Tabla:

Ejemplo	Compuesto	Punto ebullición °C	Mediciones antes de la sinterización		
			A.S. m <sup>2</sup> /g	K %	
15	1	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Si	169	198	2,1
	2	(CH <sub>3</sub> O) <sub>4</sub> Si	121	192	2,7
	3	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> Si	227	204	1,9
	4	(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Si	275	208	2,3
	5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> SiCl	135	196	2,9
20	6	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> SiF <sub>2</sub>	83	205	2,2
	7	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> SiOSi-(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>			
		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub> Si	169	201	1,5
	8	-	-	196	3,2

Ejemplo	Mediciones del compuesto sintetizado a 1100°C durante 24 horas			RX después de tratamiento a 1200°C
	A.S. m <sup>2</sup> /g	K %	$\Delta V$ %	
1	145	1,4	4	delta
2	139	1,2	2	n.d.
3	142	0,9	4	n.d.
4	136	1,1	4	n.d.
5	124	1,6	5	delta
6	118	1,7	5	n.d.
7	140	1,1	4	delta
8	68	9,3	14	alfa

A.S. indica el área superficial,  $\Delta V$  es la contracción de volumen expresada en porcentaje, y K es la resistencia a la fricción expresada en porcentaje de material raspado.

#### EJEMPLO 9

Empleando la alúmina del Ejemplo 8 se preparan dos tabletas aptas para ser examinadas en I.R. La primera tableta se trata con ortosilicato de etilo según el Ejemplo 1.

La segunda tableta se trata con sílice coloidal Ludox S.M. (Du Pont) del siguiente modo: 7 g de sílice coloidal al 30 % se diluyen en 80 cc de H<sub>2</sub>O; con la solución resultante se impregnan 100 g de alúmina.

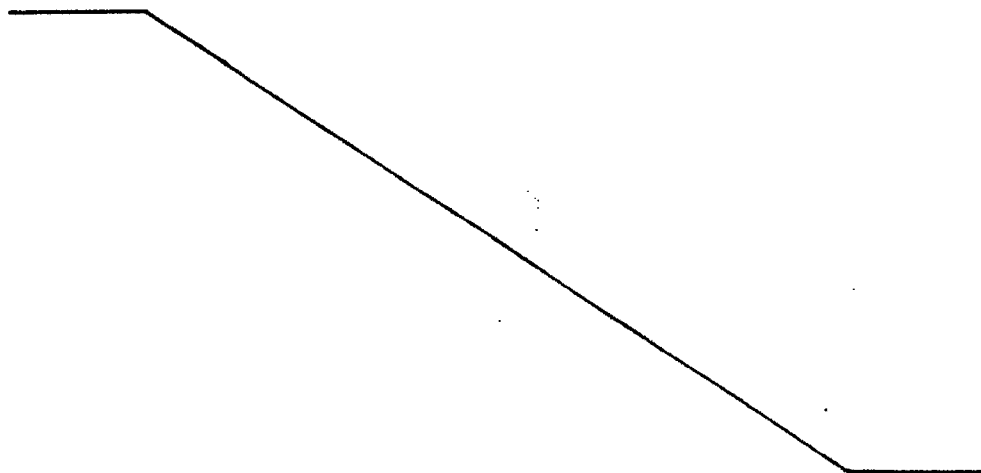
Después de secado a 120°C durante 12 horas y calcinación a 500°C en aire se obtiene una alúmina conteniendo 1,6 % de SiO<sub>2</sub>.

Las dos muestras así preparadas, después de deshidratación bajo vacío a 450°C, son examinadas por I.R.

En el primer caso se obtiene un espectro de adsorción típico de la sílice, en el cual es visible una banda limpi-  
sima a  $3745\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al grupo Si-OH, con desaparición  
de las bandas a  $3737$  y  $3795\text{ cm}^{-1}$  y fuerte atenuación de la  
5 banda a  $3698\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas todas ellas al enlace Al-OH.

En el segundo caso se obtiene un espectro de adsorción  
superpuesto, típico de una mezcla de sílice y alúmina con  
preponderancia de diversos gases.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
10 así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar  
que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio  
fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.  
También se hace constar que esta invención corresponde a la  
descrita en la Solicitud de Patente Nº 27455 A/74, deposi-  
15 tada en Italia en 19 de Septiembre de 1974, cuya prioridad  
se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales  
en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente  
de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las  
siguientes reivindicaciones:



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la preparación de materiales con propiedades mecánicas mejoradas, caracterizado porque se someten materiales constituidos por óxidos metálicos a los siguientes tratamientos:

- impregnación con un compuesto de silicio dotado de radicales hidrolizables,
- extracción de los productos de la reacción y del compuesto de silicio en exceso,
- 10 - hidrólisis del compuesto de silicio ligado al material y extracción de los productos de hidrólisis.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la hidrólisis del compuesto de silicio se efectúa a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 500°C.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa bajo presión y/o en presencia de vapor recalentado.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa en presencia de ácidos o bases.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en su aplicación a la obtención de alúmina estabilizada con un contenido de silicio, expresado en átomos de silicio por Å<sup>2</sup> de superficie, comprendido entre 0,01 y 0,06, caracterizado porque la alúmina estabilizada presenta, después de un tratamiento a 1200°C durante 24 horas, la sola transformación de la fase  $\gamma$  a la fase  $\delta$ , y, después

de un tratamiento durante 40 horas a 250°C bajo una presión de vapor de 15 atmósferas, mantiene inalterada su estructura cristalina de partida, y, después de un tratamiento a 1100°C durante 24 horas, presenta una reducción de volumen inferior al 2 %.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la alúmina estabilizada presenta un espectro de adsorción infrarrojo en el que aparece la banda a 3745 cm<sup>-1</sup>, característica del grupo Si-OH, y se atenúan o desaparecen las bandas a 3795 cm<sup>-1</sup> y 3737 cm<sup>-1</sup> de los diferentes hidroxilos existentes en la superficie de la alúmina.

7<sup>a</sup>.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES CON PROPIEDADES MECANICAS MEJORADAS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 31 de Octubre de 1974.

SNAMPROGETTI S.p.A.

P. P.

L. GOMEZ ACEBO Y MODER  
P. P. Firmado L. GOMEZ ACEBO

