

437432

18 JUN 1975

P.- 60.427

PL/E1
4178 FH

MEMORIA DESCRIPTIVA

COIB//108K

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

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

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACIDO SILICICO
Y DE SILICATOS HIDROFOBOS, DE PARTICULAS FINAS"

12.6.75

- 1 -

La invención se refiere a un procedimiento para la hidrofobización de ácido silícico y de silicatos, de partículas finas, por tratamiento de una suspensión acuosa de los óxidos, ajustada a reacción ácida, con silanos orgánicos halogenados, a temperaturas en el intervalo de 50 a 90°C, separación por filtración de la porción sólida, lavado y secado de la torta de filtración y atemperamento subsiguiente a temperaturas en el intervalo desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 400°C.

Es conocido hidrofobizar ácido silícico de partículas finas, precipitado por vía húmeda, mediante un llamado recubrimiento. Para ello se puede proceder, por ejemplo, haciendo actuar un aceite de silicona, sobre la suspensión acuosa de un ácido silícico precipitado o sobre una suspensión del polvo seco en un disolvente orgánico. También es conocido emulsionar aceite de silicona, en cantidades de hasta 10%, en una solución de silicato de sodio y a partir de ello precipitar un silicato modificado, con una sal de un metal pesado que forma con el ácido silícico un compuesto difícilmente soluble. Además es conocido hidrofobizar ácido silícico o silicatos por tratamiento con vapores de silanos orgánicos halogenados. También es conocido ya el tratamiento de una mezcla de soluciones de 90% de silicato de sodio y 10% de metilsiliconato de sodio con un cambiador de iones hidrógeno. En el caso de este procedimiento se forma por neutralización

un sol, del que se elimina el agua de modo azeotrópico y después se seca. Finalmente ha sido descrita también la hidrofobización por esterificación con alcoholes a temperaturas elevadas. También en el caso de este procedimiento, el alcohol en exceso tiene que ser recuperado por destilación.

Según otro procedimiento conocido, el ácido silícico pastoso, que resulta después de la filtración o centrifugación, en la preparación por precipitación por vía húmeda, es lavado y tratado posteriormente en medio alcalino. En este caso se ajusta un valor del pH de 8 a 12, de preferencia de 9 a 10. Después se agrega a la mezcla aceite de silicona o una emulsión de aceite de silicona y, después de este tratamiento, la masa se seca, por ejemplo, a temperaturas de 100 a 120°C. La adición del aceite de silicona o de la emulsión de aceite de silicona se realiza simultáneamente o después de una licuación previa de la torta del filtro o del residuo de centrifugación. Esta licuación se realiza por acción de fuerzas mecánicas adecuadas, en el intervalo de pH antes indicado. El valor deseado del pH se alcanza por adición de una solución de álcali o de amoníaco acuoso. El ácido silícico tratado de este modo con aceite de silicona, según una forma ventajosa de realización de la invención, antes del secado puede ser liberado por exprimido del líquido en exceso.

Los ácidos silícicos tratados por el procedimien-

to según la invención pueden ser empleados con ventaja do-
quiera donde interese un ángulo de humedecimiento pequeño
del ácido silícico frente al agua, por ejemplo en mezclas
para cables, en productos vulcanizados resistentes al agua,
5 como agente espesante para lubricantes estables frente al
agua y para cosméticos no espumantes.

Todos los procedimientos conocidos de recubrimien-
to tienen como objeto cubrir la gran superficie activa del
ácido silícico de partículas finas, precipitado por vía hú-
meda, con una capa de grupos orgánicos lo más densa que sea
10 posible. Con ello los grupos hidroxilo son fijados o prote-
gidos por radicales orgánicos, de forma que en la utiliza-
ción de los ácidos silícicos como materiales de carga acti-
vos para elastómeros y otros polímeros, ya no entren en
15 acción. Además, estos productos pierden muy fácilmente sus
propiedades hidrófobas, como consecuencia de la fácil desin-
tegración de la delgada capa orgánica. Aparte de ello, los
procedimientos de hidrofobización conocidos hasta ahora son
además muy complicados y largos. Esto es así en especial en
20 los casos en los que tiene que ser recuperado un disolvente
orgánico.

Para superar los inconvenientes antes mencionados
se puede también, según otro procedimiento conocido, prepa-
rar un ácido silícico hidrófobo, que se caracteriza por una
25 elevada estabilidad frente a agentes saponificantes, por

precipitación de soluciones de silicatos de metales alcalinos con ácidos minerales y tratamiento con silanos orgánicos halogenados, es decir por el camino del recubrimiento, si a la suspensión de precipitación ácida, obtenida del modo en sí conocido, se añade un silano orgánico halogenado, de preferencia a temperatura elevada de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 90°C, se separa por filtración el producto precipitado, se lava y se seca, y después se somete a un tratamiento de atemperamiento a temperaturas de aproximadamente 300 hasta aproximadamente 400°C. Los productos obtenidos tienen una estructura esponjada, poco coherente y pueden ser molidos fácilmente. Por el tratamiento de atemperamiento, los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie del ácido silícico han sido desintegrados adicionalmente, con lo que se refuerzan las propiedades hidrófobas. Puesto que el tratamiento se lleva a cabo en la suspensión del precipitado, preparada de modo en sí conocido, es superflua la utilización de aparatos especiales de hidrofobización. Además, la suspensión del precipitado de ácido silícico se puede lavar de modo más rápido y completo que la suspensión no tratada. Se puede llegar a productos casi exentos de electrolitos.

Para la realización del procedimiento se procede convenientemente preparando una suspensión ácida del precipitado, que tenga por ejemplo un valor del pH de aproxima-

damente 5, y añadiendo el silano orgánico halogenado, de preferencia a temperatura elevada de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 90°C, lo más lentamente posible y con agitación a fondo. Acto seguido se recomienda continuar agitando durante algún tiempo más para completar la reacción. Después de la filtración, se lava hasta reacción neutra y la torta de filtración se seca, por ejemplo en una estufa. El producto seco es conducido luego al tratamiento de atemperamiento a una temperatura de aproximadamente 300 hasta aproximadamente 400°C, lo que puede realizarse, por ejemplo, en un horno de mufla. Con ello se realiza una desintegración de los grupos hidroxilo. Esta puede ser proseguida durante un período de tiempo cualquiera, dependiendo del grado de hidrofobización deseado en cada caso.

Las propiedades hidrófobas pueden ser reguladas además por la cantidad del silano orgánico halogenado utilizado. Por lo general basta emplear cantidades desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 20 por ciento en peso, referido al ácido silícico seco precipitado.

Sin embargo, este último procedimiento va unido al inconveniente de que los costos de los silanos representan la mayor parte de los costos de materias primas, por lo que ahorros de silanos influirían reduciendo muy sensiblemente los costos. Se han llevado a cabo ya intentos de

reducir el consumo de silanos por utilización de ácidos silícicos de pequeña superficie. El efecto fue sólo escaso, puesto que los ahorros no se obtienen en la misma medida en que se había reducido la superficie del ácido silícico.

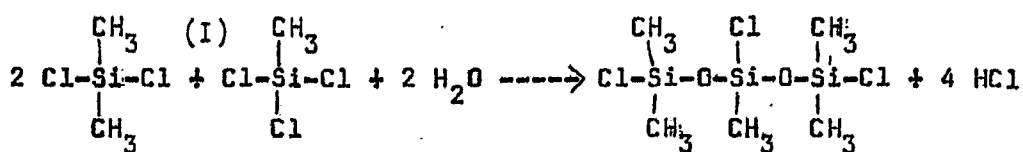
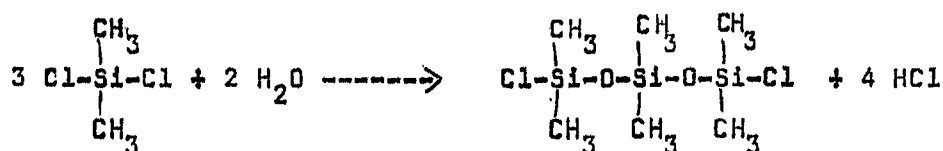
5 El grado de hidrofobización de un ácido silícico puede ser determinado muy bien por determinación del índice de DBA (dibutilamina). La adsorción de dibutilamina es específica para grupos ácidos, es decir, en el caso del ácido silícico, la amina es adsorbida sólo por los grupos silanol. Si se trata un ácido silícico con silano, con adiciones
10 crecientes de silano se puede observar una disminución de la porción hidrófila de la superficie y por consiguiente del índice de DBA. Esto es comprobable también por determinación de la humectabilidad en metanol, pero este método sólo es
15 utilizable a partir de un cierto grado de hidrofobia. Si se vigila la variación del índice de DBA, y por consiguiente de la hidrofobia de un ácido silícico con adiciones crecientes de silano, se puede comprobar que la variación del índice de DBA se hace cada vez más pequeña con adiciones crecientes
20 de silano. Esto significa -si se supone que una cantidad determinada de silano cubre una superficie determinada-, que el rendimiento de silano se hace cada vez más pequeño con grados crecientes de hidrofobización. Esto es comprensible, puesto que la concentración de silano en la solución permanece constante, pero la del otro participante en la reacción,
25 la parte hidrófila del ácido silícico, disminuye cada vez más.

El objeto de la invención ha de ser visto en alcanzar medidas que permitan mejorar el rendimiento en la última fase del proceso de hidrofobización.

5 La invención parte del establecimiento de la misión de presentar un procedimiento para la preparación de un ácido silícico o de silicatos hidrófobos por precipitación de soluciones de silicatos de metales alcalinos con ácidos minerales o con soluciones de sales metálicas, y tratamiento con silanos orgánicos halogenados, en el que a la suspensión
10 ácida de precipitado, obtenida de modo en sí conocido, se añade un silano orgánico halogenado, de preferencia a temperaturas desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 90°C, el producto precipitado se separa por filtración, se lava y se seca, y después se somete a un tratamiento de etemperamiento a una temperatura desde aproximadamente 300 hasta
15 aproximadamente 400°C.

Lo que caracteriza a la invención hay que verlo en que, como agente de hidrofobización se utiliza un silano orgánico halogenado previamente policondensado o una mezcla
20 de silanos orgánicos halogenados, en especial de dimetildiclorosilano y metiltriclorosilano previamente policondensado. Los silanos previamente policondensados forman moléculas mayores, que en primer término son adsorbidas sólo de un modo flojo, pero que al secar y atemperar cubren una gran su-
25 perficie.

El dimetildiclorosilano y la mezcla de silanos a base de dimetildiclorosilano y metiltriclorosilano (mezcla de silanos-(1)) fueron policondensados previamente. Esto fue posible por adición de cantidades estequiométricas de agua. Los productos de reacción fueron investigados exclusivamente por su empleo como agentes de hidrofobización. La reacción de policondensación previa puede ser descrita como sigue, con ayuda de un modelo, habiéndose de tener en cuenta, sin embargo, que resulta una cierta proporción de productos secundarios:



Ambas ecuaciones representan la estequiometría de las reacciones globales entre dimetildiclorosilano puro y la mezcla de silanos (1). No se puede excluir una cierta parte de productos secundarios.

En el siguiente ejemplo se ilustra más detalladamente la invención:

El tratamiento previo del silano puede ser llevado a cabo en diferentes condiciones. La reacción con agua es-

tá terminada al cabo de 1 hora, si el agua se añade gota a gota al silano hirviente. Se llega a un producto igualmente útil si el agua y el silano son agitados a temperatura ambiente. En ambos casos quedan libres cantidades considerables de cloruro de hidrógeno. En el caso de trabajarse en frío, esto conduce a que, a consecuencia del calor de evaporación, la temperatura en el recipiente de reacción se reduce por debajo de cero grados. El tiempo de reacción es en este caso de aproximadamente 4 horas. Incluso después de un reposo durante varias semanas del silano tratado, no se pudo detectar ninguna modificación del efecto hidrófobo.

La hidrofobización fue llevada a cabo con utilización de sendas suspensiones de ácido silícico (VN 3 y VN 2) en un recipiente con mecanismo de agitación provisto de rompedores de turbulencia. Para obtener una mejor visión de conjunto, se partió de una gran cantidad de suspensión en la que fue introducido el silano en pequeñas porciones (2% en peso referido a la cantidad de ácido silícico). Después de la adición de cada cantidad parcial se siguió agitando durante 5 minutos aproximadamente, y antes de la adición de la siguiente cantidad parcial se tomó una muestra. Esta muestra se filtró de modo habitual, se lavó y se secó. Para obtener unas condiciones homogéneas de secado, todas las muestras fueron atemperadas durante 1/2 hora a 376°C. Después fueron molidas y se investigaron en cuanto a su índice

de DBA. Se llevaron a cabo experiencias de comparación con silano no tratado.

Los productos de partida "VN2" y "VN3" consisten en ácidos silícicos precipitados con los siguientes parámetros:

5			
		VN 2	
		Pérdida por calcinación a 1000°C	% 11
		De ella, humedad a 105°C	% 6
		SiO ₂	% 87
10		Al ₂ O ₃	% 0,2
		Na ₂ O	% 0,8
		SO ₃	% 0,5
		Fe ₂ O ₃	% < 0,05
		Densidad	g/cm ³ 2,0
15		Densidad después de apisonamiento	g/l 200
		Valor de pH	7
		Superficie según BET	m ² /g 130
		Tamaño medio de partículas primarias	nm 28
20			
		VN 3	
		Pérdida por calcinación a 1000°C	% 11
		De ella, humedad a 105°C	% 6
		SiO ₂	% 87
25		Al ₂ O ₃	% 0,2

	Na ₂ O	%	0,8
	SO ₃	%	0,8
	Fe ₂ O ₃	%	< 0,05
	Densidad	g/cm ³	2,0
5	Densidad después de apisonamiento	g/l	200
	Valor del pH		6,3
	Superficie según BET	m ² /g	210
	Tamaño medio de partículas primarias	nm	18

10

El producto de partida "SILTEG AS 7" consiste en un silicato de aluminio con los siguientes parámetros:

SILTEG AS 7

	Pérdida por calcinación a 1000°C	%	12
15	De ella, humedad a 105°C	%	6
	SiO ₂	%	73
	Al ₂ O ₃	%	7
	Na ₂ O	%	7
	SO ₃	%	0,5
20	Fe ₂ O ₃	%	< 0,05
	Densidad	g/cm ³	2,0
	Densidad aparente	g/l	200
	Valor del pH		11,5
	Superficie según BET	m ² /g	60
25	Tamaño medio de partículas primarias	m/μ	35

En las tablas siguientes están representados los resultados de estos ensayos. Puesto que en el caso de trabajarse con silano previamente tratado existen otras proporciones estequiométricas, los números para las adiciones de silano se calcularon referido a la cantidad de silano de partida, con objeto de hacerlos comparables.

Productos de partida: suspensión de VN3 y dimetildiclorosilano

10	No tratado previamente		Tratado previamente	
	g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA	g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA
	16	78	8,4	78
	18	83	11,2	34
	20	86	14,0	18
15	22	70	16,8	28
	24	60	19,6	26

Productos de partida: suspensión de VN3 y mezcla de silanos (I)

20

25

12.6.75

5

No tratado previamente		Tratada previamente	
g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA	g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA
16	74	8,2	100
18	77	11,0	52
20	44	13,7	38
22	35	16,4	17
24	62	19,2	18

10

Producto de partida: suspensión de VN2

Tratado previamente con dimetildiclorosilano

Tratado previamente con mezcla de silanos (1)

15

g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA	g silano/100 g SiO ₂	Indice DBA
8,4	97	8,2	56
11,2	45	11,0	43
14,0	31	13,7	32
16,8	26	16,4	31
19,6	28	19,2	24

20

Productos de partida: silicato de aluminio AS7 y dimetildiclorosilano

25

No tratado previamente		Tratado previamente	
g silano/100 g AS7	Indice DBA	g silano/100 g AS7	Indice DBA
16	60	8,3	59
18	57	11,2	49
20	53	13,9	24
22	49	16,6	31
24	35	19,5	20

10 Productos con una humectabilidad en metanol, que corresponden a las especificaciones para los productos de comparación, que habían sido hechos hidrófobos con silanos no tratados, tienen un índice de DBA de aproximadamente 50.

15 Para evitar desviaciones con relación a los valores obtenidos, hay que asegurar la uniformidad de las condiciones de agitación. Incluso teniendo en cuenta ciertas oscilaciones de los valores, se ha mostrado que el consumo de silano no sobrepase de 15 g (por 100 g de ácido silícico a hidrofobizar).

20 Los nuevos productos hidrófobos pueden ser utilizados como materiales de carga en elastómeros y polímeros, como pigmentos para aglutinantes orgánicos, como agentes de mateado o deslustrantes en barnices así como, de un modo especialmente ventajoso, como aditivos en composiciones desespumantes.

25 El procedimiento según la invención se puede utilizar de un modo análogo para la hidrofobización, en especial, de

dióxido de titanio así como de dióxido de zirconio.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 25 de Julio de 1974, bajo el número P24 35 860.9, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico y de silicatos hidrófobos, de partículas finas, por precipitación de soluciones de silicatos de metales alcalinos con ácidos minerales o con soluciones de sales metálicas, y tratamiento con silanos orgánicos halogenados, en el cual, a la suspensión de precipitación ácida, obtenida de modo en sí

5 conocido, se añade un silano orgánico halogenado, de preferencia a temperaturas desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 90°C, el producto precipitado se separa por filtración, se lava y se seca, y después se somete a un tratamiento de atemperamiento a temperaturas desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 400°C, caracterizado porque como agente de hidrofobización se utiliza un silano orgánico halogenado previamente policondensado o una mezcla de silanos orgánicos halogenados.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como agente de hidrofobización se utiliza un dimetildiclorosilano previamente policondensado o una mezcla de silanos a base de dimetildiclorosilano y metiltriclorosilano.

15 3ª.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico y de silicatos hidrófobos, de partículas finas.

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

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

Madrid,
P.A.

18 IIII. 1975

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

25