

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47429

120, 33/14
Kl. 12 i, 38/03
Kl. internat. G 01 b

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania subtelnie rozdrobnionego kwasu krzemowego

Patent trwa od dnia 16 listopada 1959 r.

Pierwszeństwo: 21 kwietnia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania subtelnie rozdrobnionego kwasu krzemowego o bardzo niskim ciężarze nasypowym, który z węglowodorami i innymi organicznymi cieczami daje bezbarwne roztwory koloidalne.

Subtelnie rozdrobniony kwas krzemowy znajduje zastosowanie w przemyśle farb i lakierów jako środek zagęszczający, jako środek zapobiegający osadzaniu się farb pigmentowych, jako środek matujący, środek służący do wytwarzania lakierów o połysku jedwabistym jak również do tiksotropii lakierów natryskowych. Dodawanie kwasu krzemowego, który w surowcach lakierniczych rozpuszcza się koloidalnie i daje bezbarwne żele, jest do tych celów w większości przypadków niezbędne, aby wyklu-

czyć niepożądane zmętnienie i zamglenie błonki lakierowej. Do tych celów nadają się w pierwszym rzędzie kwasy krzemowe, otrzymane drogą hydrolizy w fazie gazowej lub przez spalanie lotnych związków krzemowych, przede wszystkim czterociniorku krzemu. Produkty te znajdują także zastosowanie jako jasne, aktywne wypełniacze w przemyśle gumowym, szczególnie przy wytwarzaniu bezbarwnych gatunków gumy, w przemyśle klejów, przy otrzymywaniu sztucznych żywic i w wielu innych gałęziach przemysłu.

Znane są liczne sposoby wytwarzania subtelnie rozdrobnionego kwasu krzemowego. Najczęściej kwas krzemowy wytrąca się przy temperaturze 60–100°C podczas intensywnego mieszania i stosując rozcieńczone roztwory reagentów. Do wytrącania kwasu krzemowego z roztworów szkła wodnego można stosować różne kwasy np. kwas siarkowy, solny, węglowy itp. Wytrącony

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: dr Friedrich Wolf, dr Hermann Beyer i Hans Kazmirczak.

kwask krzemowy uwalnia się od elektrolitów przez przemywanie, suszy i miele.

W czasie otrzymywania kwasu krzemowego przez wytrącanie roztworów szkła wodnego za pomocą kwasu, kwas krzemowy wydziela się na ogół najpierw w postaci drobnoziarnistej. Ten drobnoziarnisty kwas łączy się na większe cząstki w czasie procesu suszenia w obecności wody, na skutek czego po wysuszeniu otrzymuje się cząsteczki o wielkości mniej więcej 50–1000 mμ. Kwas krzemowy o tak dużych cząstkach nie nadaje się oczywiście do rozpraszania koloidalnego w cieczach organicznych.

Kwasy krzemowe nadające się doskonale do różnych celów otrzymuje się przez spalanie lub hydrolizę w fazie gazowej lotnych związków krzemowych, przede wszystkim czterochorku krzemu. Ten sposób postępowania wymaga stosowania skomplikowanej aparatury, przy czym do jej konstrukcji należy stosować drogie materiały ze względu na korozję. Produkty wyjściowe, jak czterochlorek krzemu, są również stosunkowo drogie, a ich koszt stanowi znaczną część kosztów wytwarzania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu krzemowego, wykazującego analogiczne właściwości, jak kwas krzemowy otrzymywany przez spalanie lotnych związków krzemu. Sposób według wynalazku jest jednak tani, gdyż kwas krzemowy uzyskuje się w nim przez strącanie.

Stwierdzono bowiem nieoczekiwanie, że można otrzymać drobnoziarniste wysokodispersyjne kwasy krzemowe o ciężarze nasypowym około 40–50 g/l wykazujące równocześnie dobrą rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach organicznych, na przykład węglowodorach, jeżeli najpierw wytwarza się w znany sposób drobnoziarnisty hydrożel kwasu krzemowego przez dolewanie rozcieńczonego kwasu siarkowego do roztworu szkła wodnego w podwyższonej temperaturze, uwalnia go od elektrolitów przez przemywanie, a następnie całkowicie wypiera się międzymicelnarą wodę z galaretowatego osadu za pomocą rozpuszczalnego w wodzie rozpuszczalnika organicznego i produkt suszy się w znany sposób.

Drobnocząsteczkowe, podobne do skrzeku zabiego, hydrozele kwasu krzemowego otrzymuje się znanymi metodami. Na przykład do ogrzewanego do temperatury 80°C roztworu szkła wodnego, o gęstości 1,101 ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,35$)

dolewa się silnie mieszając kwasu siarkowego o gęstości 1,032 aż do zmętnienia mieszaniny reakcyjnej. Dolewanie kwasu siarkowego przerywa się teraz i tak długo miesza dalej, aż rozpocznie się wytrącać galaretowaty kwas krzemowy. Dodawanie H_2SO_4 prowadzi się teraz dalej aż do osiągnięcia wartości pH3. Wytrącony produkt przemywa się teraz aż do uwolnienia go od elektrolitów i przez odsączenie uwalnia się w możliwie wysokim stopniu od wody. We wstępnie odwodnionym galaretowatym hydrożelu zastępuje się według wynalazku wodę rozpuszczalnym w wodzie rozpuszczalnikiem organicznym, przez zmieszanie tego żelu z takim rozpuszczalnikiem i następujące po tym przesączenie. Proces ten powtarza się ewentualnie kilkakrotnie. Jest również możliwe przesączenie rozpuszczalnika organicznego przez galaretowaty osad kwasu krzemowego, aż do osiągnięcia pożądanego stopnia odwodnienia. Poddany takiej obróbce wytrącony produkt suszy się jak zwykle w temperaturze 100–150°C.

Do odwadniania można również stosować mieszaniny różnych rozpuszczalnych w wodzie cieczy organicznych, na przykład mieszaninę kwasu octowego i metanolu w stosunku 1:1.

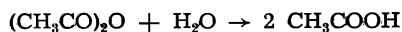
Otrzymane rozcieńczone wodne roztwory wyżej wymienionych rozpuszczalników można za pomocą odpowiednich znanych metod, takich jak destylacja, zagęszczać, po czym rozpuszczalnik można ponownie stosować do odwadniania. Nie jest bezwarunkowo wymagane używanie bezwodnego rozpuszczalnika organicznego, wystarczy stężenie 90–95%.

Po wysuszeniu otrzymuje się drobnoziarniste kwasy krzemowe, wykazujące analogiczne właściwości, jak kwasy krzemowe otrzymane przez prażenie lub hydrolizę w fazie gazowej lotnych związków krzemowych. Ciężar nasypowy produktów wytworzonych sposobem według wynalazku waha się pomiędzy 40 i 70 g/l. Zdolność adsorpcji wody i oleju według Colemana i Gardniera wynosi 500–650%. Wielkość pierwotnych cząstek wynosi 5–30 mμ. Produkty rozpuszczają się koloidalnie w niektórych cieczach organicznych, na przykład węglowodorach i tworzą przezroczyste żele.

Stwierdzono również, że można otrzymywać subtelnie rozdrobnione kwasy krzemowe, które zasadniczo nie różnią się właściwościami od kwasów krzemowych, preparowanych przez spalanie, gdy galaretowaty osad kwasu krzemo-

wego uzyskany po odsączeniu wody, najpierw podsusza się aż do osiągnięcia 50% zawartości wody, a następnie pozostałą wodę częściowo lub całkowicie zastępuje rozpuszczalnym w wodzie rozpuszczalnikiem organicznym i suszy.

Do usuwania wody z galaretowatych, subtelnie rozdrobnionych hydrożeli kwasu krzemowego, w dużym stopniu uwolnionych od wody przez odsączenie, stosuje się według wynalazku także bezwodnik octowy, który reaguje z wodą, zgodnie z równaniem:



a po zakończeniu reakcji, przebiegającej ewentualnie dopiero po ogrzaniu, produkt sący się i suszy.

Przykład I. Do 1 litra szkła wodnego o gęstości 1,101 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = 1 : 1,35$) dodaje się 1 litr rozcieńczonego kwasu siarkowego o gęstości 1,032. Oba roztwory powinny mieć temperaturę 80–90°C. Kwas siarkowy dodaje się podczas intensywnego mieszania, przy czym dolewa się najpierw powoli tyle kwasu solnego, aż szkło wodne zacznie mętnieć, po czym miesza się dalej aż rozpocznie się wydzielać galaretowaty kwas krzemowy. Następnie dolewa się w dalszym ciągu kwas siarkowy aż do wartości pH 3. Osad odsąca się i przemywa wodą aż do usunięcia elektrolitów. Następnie miesza się go z równą objętością kwasu octowego lub metanolu, po 2 godzinach odsąca się i następnie suszy w temperaturze 120°C. Wysuszony kwas krzemowy daje się lekko ucierać na proszek. Odwodnienie za pomocą kwasu octowego lub metanolu można powtarzać kilkakrotnie przed suszeniem, aby osiągnąć poprawę właściwości otrzymanego kwasu krzemowego.

W przypadku, gdy chce się osiągnąć szczególnie drobnoziarnisty kwas krzemowy, można po wytrąceniu kwasu krzemowego pozwolić na osadzenie osadu, a następnie oddzielić górną najbardziej drobnoziarnistą warstwę. Dalszy przebieg obu warstw następuje oddzielnie.

W poniższej tablicy podane są ciężary nasypowe otrzymanych na tej drodze frakcji kwasów krzemowych, a mianowicie frakcji gruboziarnistej i drobnocząsteczkowej, odwodnionych przez jedno, dwa lub trzykrotne traktowanie za pomocą kwasu octowego lub metanolu.

Zdolność adsorpcji wody i olejów według Coleman'a i Gardnera wynosi dla wszystkich kwasów krzemowych pomiędzy 500–650%. Oznaczona pod mikroskopem elektronowym średnica cząstek pierwotnych wynosi 5–30 mμ.

Ciężar nasypowy

Rozpuszczalnik:	kwas octowy metanol		
Frakcja:	grubo- ziarnista	drobno- cząstecz- kowa	drobno- cząstecz- kowa
1. stopień odwodnienia	85g/l	50g/l	65g/l
2. stopień odwodnienia	75g/l	40g/l	50g/l
3. stopień odwodnienia	70g/l	40g/l	45g/l

Przykład II. Galaretowaty hydrożel kwasu krzemowego otrzymany według przykładu I odsąca się i przemywa do uwolnienia od elektrolitów. Po możliwie daleko idącym oddzieleniu wody przez odsączenie otrzymuje się placek filtracyjny zawierający około 10–15% stałej substancji. Zawartość wody oznacza się w nim analitycznie, po czym placek filtracyjny zadaje się taką ilością bezwodnika octowego, która wystarcza do związania całej wody przez kwas octowy. Na związanie 1 mola wody należy stosować 1 mol bezwodnika octowego lub jego nadmiar. Reakcję wprowadza się w bieg przez ogrzanie. Z chwilą gdy całkowita ilość wody przereaguje, co następuje zazwyczaj w czasie 2 godzin, osad odsąca się i suszy. Wyszuszony kwas krzemowy można łatwo ucierać na proszek o ciężarze nasypowym 40 g/l.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania drobnoziarnistego kwasu krzemowego o bardzo niskim ciężarze nasypowym, tworzącego roztwory koloidalne z węglowodorami i dużą liczbą cieczy organicznych, przez traktowanie kwasu krzemowego, otrzymanego na skutek dolewania kwasu siarkowego do roztworu szkła wodnego, organicznymi rozpuszczalnikami w celu usunięcia wody, znamienny tym, że oddzielony drobnoziarnisty, galaretowaty hydrożel kwasu krzemowego przed zestaleniem na twardy żel traktuje się bezciśnieniowo metanolem, kwasem octowym lodowatym, bezwodnikiem kwasu octowego lub ich mieszaniną, a następnie odsąca się na sączku próżniowym, przy czym postępowanie to ewentualnie powtarza się wielokrotnie, a placek filtracyjny w znany sposób suszy się i rozciera.

VEB Farbenfabrik
Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy