

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2000 - 2096

(22) Přihlášeno: 06.06.2000

(40) Zveřejněno: 13.02.2002

(Věstník č. 2/2002)

(47) Uděleno: 10.03.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14.05.2003
(Věstník č. 5/2003)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 01 B 33/143

(73) Majitel patentu:

SILCHEM SPOL. S R. O., Ústí nad Labem, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Antoš Petr Dr. Ing. EUR Ing., Libochovany, CZ;
Doležal Jiří, Ústí nad Labem, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby transparentního křemičitého
plniva na bázi oxidu křemičitého**

(57) Anotace:

Způsob výroby transparentního křemičitého plniva na bázi oxidu křemičitého spočívá v tom, že se zředěné sodné vodní sklo o koncentraci 5 až 14 % hmotn. SiO_2 sráží 5 až 14% H_2SO_4 při teplotě 50 až 99 °C po dobu 90 až 240 minut. Rychlost dávkování 5 až 14% H_2SO_4 se řídí tak, aby k výpadu SiO_2 došlo za 40 až 70 minut od počátku srážení, které se ukončí neutralizací Na_2O při pH 6 až 7. Po srážení se provede 1 až 10 hodinová teplotní stabilizace při 50 až 99 °C, suspenze se ochladí a odfiltruje, koláč se rozmíchá s vodou na suspenzi a pH suspenze se upraví kyselinou sírovou. Suspenze se usuší a nebo znovu odfiltruje a koláč se usuší a rozeemele.

Způsob výroby transparentního křemičitého plniva na bázi oxidu křemičitého

Oblast techniky

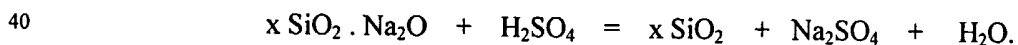
Vynález se týká způsobu výroby transparentního křemičitého plniva na bázi oxidu křemičitého ze zředěných roztoků sodných vodních skel, které je vhodné jako transparentní a ztužující plnivo v gumárenském a plastikářském průmyslu.

Dosavadní stav techniky

Většina dosud známých postupů výroby křemičitých plniv vychází z vodných roztoků alkalických křemičitanů, z kterých se pomocí anorganických kyselin sráží oxid křemičitý. Podle japonského patentu JP 7 204 609 se do roztoku vodního skla přidává po částech kyselina sírová až do mléčného zabarvení, pak se do tohoto roztoku přidává společně kyselina sírová a vodní sklo. Jiné japonské patenty popisují postupnou neutralizaci vodního skla kyselinou sírovou v prostředí síranu sodného (JP 80 116 613, JP 80 116 614) a nebo podle britského patentu GB 710 015 se roztok alkalického křemičitanu sráží kyselinami v přítomnosti chloridu sodného. V patentu US 2 601 235 se hydrogel kyseliny křemičité připravuje současným přidáváním zředěného vodního skla a kyseliny sírové do alkalického solu kyseliny křemičité za přesně určených koncentračních, časových a teplotních podmínek. Podle dalšího patentu US 4 243 428 se alkalický křemičitan o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 1 až 4 sráží kyselinou sírovou. V průběhu srážení se dávkování kyseliny několikrát přeruší na dobu 5 až 30 minut a to při molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 4,5 až 5,5 a při molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 10 až 25. Srážení se ukončí při pH 5. Ostatní známé postupy vycházející z roztoků alkalického křemičitanu sodného používají ke srážení kyseliny reagující plyny, jako je na př. oxid siřičitý a oxid uhličitý (GB 945 523, GB 1 122 588, GB 1 122 589, DE 1 117 552). Odlišný postup je popsán v československém patentu CS 239 831, kdy se křemičité plnivo připravuje dvoustupňovou neutralizací křemičitanu pomocí kyselého solu kyseliny křemičité. Získaná suspenze se nakonec neutralizuje kyselinou. Jiné československé patenty popisují výrobu oxidu křemičitého srážením vodního skla směsí kyseliny chlorovodíkové a chloridu vápenatého (CS 85 674, CS 266 793). Nevýhoda těchto postupů spočívá v tom, že křemičitá plniva mají v gumárenských směsích nevyhovující transparentci a u vulkanizátů se projevují horšími fyzikálně mechanickými vlastnostmi.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky nemá způsob výroby transparentního křemičitého plniva na bázi oxidu křemičitého podle předkládaného vynálezu, vyznačený tím, že sodné vodní sklo o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,6 až 4 se zředí vodou na koncentraci 5 až 14 % hmotn. SiO_2 , zahřeje na teplotu 50 až 99 °C a sráží se zředěnou kyselinou sírovou o koncentraci 5 až 14 % hmotn. po dobu 90 až 240 minut při teplotě 50 až 99 °C, rychlost dávkování 5 až 14% kyseliny sírové se řídí tak, aby k výpadu SiO_2 došlo za 40 až 70 minut od počátku dávkování 5 až 14% kyseliny sírové. Toho se dosáhne tím, že se v průběhu prvních 40 až 70 minut nadávkuje 40 až 70 % z celkového množství 5 až 14% kyseliny sírové potřebné k neutralizaci a srážení se ukončí zneutralizováním reakční směsi na hodnotu pH 6 až 7. Celkové množství srážecí kyseliny sírové potřebné k neutralizaci Na_2O a vysrážení SiO_2 se vypočte podle chemické rovnice (x = molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$):



Vysrážená vodná suspenze obsahující SiO_2 a Na_2SO_4 se tepelně stabilizuje při teplotě 50 až 99 °C pod dobu 1 až 10 hodin. Tepelnou stabilizací se omezí vznik nežádoucích mikropórů, zlepší se porozita a upraví se konečná velikost měrného povrchu. Po tepelné stabilizaci se suspenze ochladí a od matečného louhu se oddělí SiO_2 filtrací nebo odstředěním. Filtrační koláč se promyje vodou od síranů a rozmíchá se s vodou na suspenzi, u které se zředěnou kyselinou sírovou upraví pH na 5 až 7. Suspenze se usuší a nebo se znovu odfiltruje nebo odstředí, vlhký koláč se vysuší a rozele. Výsledkem je křemičité plnivo na bázi oxidu křemičitého s měrným povrchem 100 až 350 m²/g, které se v gumárenských směsích projevuje lepší transparentností a vyššími fyzikálně

mechanickými vlastnostmi. Je použitelné jako plnivo do gumárenských a plastikářských směsí a jako pomocný přípravek v kosmetickém, farmaceutickém, papírenském a chemickém průmyslu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad provedení

- 5 6 l zředěného vodního skla o koncentraci SiO_2 6,6 % hmotn. a molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 3,29 bylo v smaltovaném reaktoru s míchadlem zahřáto na teplotu 85 °C a sráženo 3,69 l zředěné kyseliny sírové o koncentraci 5 % hmotn. po dobu 125 minut. Zředěná kyselina sírová byla nejdříve do vodního skla dávkována průměrnou rychlostí 33,33 ml/minuta, takže výpadu SiO_2 bylo docíleno ve 48 minutě od počátku srážení po nadávkování 43,3 % srážecí kyseliny sírové o koncentraci 5 % hmotn. V další fázi byla srážecí kyselina sírová o koncentraci 5 % hmotn. dávkována průměrnou rychlostí 27,14 ml/minuta a srážení bylo ukončeno při dosažení pH 7. Po celou dobu srážení byla udržována teplota 85 °C. Následovala 8hodinová tepelná stabilizace suspenze při teplotě 80 °C. Po tepelné stabilizaci byla suspenze ochlazena na 40 °C, odfiltrována přes filtrační papír a koláč promyt 12 l pitné vody. Filtrační koláč byl po promytí rozmíchán ve 4 l pitné vody, suspenze upravena přidavkem malého množství kyseliny sírové o koncentraci 5 % hmotn. na pH 5,4 a znovu filtrována přes filtrační papír. Koláč byl sušen v horkovzdušné sušárně po dobu 8 hodin při 150 °C a nakonec rozemlet v laboratorním mlýnku na jemný prášek.

Výsledný produkt měl složení:

	obsah SiO_2	98,0 %
20	ztráta žiháním (1000 °C)	5,3 %
	vlhkost (105 °C)	1,1 %
	pH	7,5
	vodivost	716 μS
	obsah Fe_2O_3	0,005 %
25	povrch (BET)	157 m^2/g .

Plnivo připravené podle příkladu bylo na laboratorním dvouválci 200 × 400 mm zamícháno při teplotě 50 až 60 °C do směsi o složení:

	Krallex 1502	500 g
	Zinková běloba	25 g
30	Stearin	10 g
	Trietanolamín	15 g
	Sulfenax CBS	7,5 g
	Denax DPG	14 g
	Síra	50 g
35	Plnivo dle příkladu	300 g.

Fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů:

	modul 300 %	3,7 MPa
	pevnost - kroužky	12,0 MPa
	- lopatky	22,5 MPa
40	tažnost - kroužky	590 %
	- lopatky	660 %
	elasticita	30 %
	tvrdost	75 Sh
	strukturní pevnost	
45	po směru/proti směru	50,2/45,2 kN/m
	obrušování	221 (mm^3).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby transparentního křemičitého plniva na bázi oxidu křemičitého, **v y z n a -**
č e n ý t í m, že se sodné vodní sklo o molárním poměru oxid křemičitý/oxid sodný 2,6 až 4
zředí vodou na koncentraci 5 až 14 % hmotn. oxidu křemičitého, zahřeje na teplotu 50 až 99 °C a
5 sráží se zředěnou kyselinou sírovou o koncentraci 5 až 14 % hmotn. po dobu 90 až 240 minut při
teplotě 50 až 99 °C, rychlost dávkování 5 až 14% kyseliny sírové se řídí tak, aby k výpadu oxidu
křemičitého došlo za 40 až 70 minut od počátku dávkování 5 až 14% kyseliny sírové, čehož se
dosáhne tím, že se v průběhu prvních 40 až 70 minut nadávkuje 40 až 70 % z celkového množ-
ství 5 až 14% kyseliny sírové, která je potřebná k neutralizaci a srážení se ukončí zneutralizová-
ním reakční směsi na hodnotu pH 6 až 7, vysrážená vodná suspenze obsahující oxid křemičitý a
10 síran sodný se tepelně stabilizuje při teplotě 50 až 99 °C po dobu 1 až 10 hodin, po tepelné stabi-
lizaci se suspenze ochladí a od matečného louhu se oddělí oxid křemičitý filtrací nebo odstředě-
ním, filtrační koláč se promyje vodou od síranů a rozmíchá s vodou na suspenzi, u které se zře-
děnou kyselinou sírovou upraví pH na 5 až 7, suspenze se usuší a nebo se znovu odfiltruje nebo
15 odstředí a vlhký koláč se vysuší a rozemele.

Konec dokumentu
