

256558



P A T E N T E  
D E  
I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLES SILICEOS", a favor de la razón social española HOUGHTON HISPANIA, S.A., domiciliada en BARCELONA, Ali Bey, nº 4.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de soles silíceos.

Este invento se refiere a composiciones de una base de nitrógeno y sílice y procedimientos para producirlas, y más particularmente se dirige a producir soles estables y productos sólidos dispersables en agua, en los cuales, tanto en unos como en otros, sílices hecha de partículas finales densas de 15 a 130 milimicras de diámetro se mezclan íntimamente con una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono

2- 256558

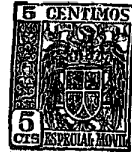


5. más eliminado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono sujetos al nitrógeno exclusivamente mediante carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, conteniendo los soles adicionalmente agua, y se dirige además a proporcionar procedimientos en los cuales la mezcla íntima de una sílice y una base de los tipos anteriormente descritos se efectúa en agua para componer los soles y luego se elimina una porción suficiente del agua para hacer los productos sólidos.

10. Le sílice en forma de partículas submicroscópicas tiene muchos usos importantes. Por ejemplo, en el tratamiento de las fibras textiles para impartir resistencia al resbalamiento, como carga de relleno en el caucho, como coadyuvante para las ceras de pisos para dar resistencia contra el resbalamiento y  
15. como pigmento en pinturas para usos especiales, la sílice en la mencionada forma submicroscópica se ha empleado con ventaja. De ordinario la sílice se ha agregado en forma de un sol acuoso, porque en el estado de subdivisión deseado, un producto de sílice seco sería difícil de manejar en grandes cantidades a  
20. causa del polvo que desprende. Además, para los usos antes mencionados y otros, la sílice en formas tales como cristal, cuarzo o arena no puede ser desintegrada hasta el tamaño de partículas de la finura deseada mediante molturación mecánica, salvo a un coste prohibitivo; de ahí que se hayan empleado medios  
25. químicos, y una de las formas más practicables de producto obtenible por medios químicos es el sol acuoso.

30. Los soles síliceos acuosos conocidos hasta ahora han resultado caros de expedir, manejar y almacenar a causa de su gran contenido de agua. Las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  muy en exceso del 20% en peso han resultado inestables contra la geli-

256558



- ficación; de ahí que haya sido necesario manejar aproximadamente 4 partes de agua por cada parte de sílice. Recientemente se han preparado soles estables que contienen el 30% o más de sílice mediante procedimientos que comprenden el agregar incrementos de un sol silíceo estabilizado alcalinamente a una preparación de sol, mientras se evapora agua a elevada temperatura hasta que se hayan agregado 5 partes en peso de sílice como incremento por cada parte de sílice originariamente presente como preparación. Sin embargo, cuando tales soles estabilizados
5. alcalinamente se concentran a mucho más del 4% aproximadamente de  $\text{SiO}_2$ , irreversiblemente fráguan en geles. Además, los soles son afectados perniciosamente por la congelación, de manera que durante la temporada de invierno se necesita almacenarlos con calefacción y disponer facilidades para la expedición.
- 10.
15. El alcali, aún en pequeña cantidad, es un obstáculo para algunas aplicaciones de los soles silíceos, y esta desventaja no puede corregirse simplemente neutralizando el alcali con un ácido, porque de esta manera se forman sales que actúan como electrólitos y los electrólitos disminuyen la estabilidad de
20. los soles. Se ha descrito procedimientos para eliminar los electrólitos de los soles que contienen partículas de sílice dotadas de un diámetro medio superior a 10 milimicras, procedimientos que comprenden el tratar el sol primeramente con un cambiador de cationes y luego con un cambiador de aniones. El cambiador de cationes puede estar en combinación con una base de
25. nitrógeno orgánico, tal como una base amónica cuaternaria o una base aminoorgánica, y puede este modo substituir el sodio de un sol estabilizado con sodio por medio de la reacción del cambio de iones. La base de nitrógeno orgánico puede, por otra parte, agregarse al sol desionizado. Esta solicitud se dirige a
- 30.

-4- 256558



este aspecto de mi solicitud anterior, ya definida.

- Por lo tanto, es un objeto del invento que aquí se expone proporcionar procedimientos para producir nuevos soles de sílice acuosos. Otro objeto es proporcionar soles en los cuales la sílice se halla presente en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y no se halla presente ninguna cantidad substancial de base alcalinometálica o electrólito. Otro objeto es proporcionar soles tales que no resulten afectados perniciosamente por la exposición a temperaturas inferiores al punto normal de congelación del agua. Otro objeto es proporcionar soles que estén estabilizados por la presencia en ellos de una base de nitrógeno orgánico. Otro objeto es proporcionar nuevos productos sólidos que sean fácilmente dispersables en agua y contengan más del 50% en peso de sílice en forma de partículas, mezclada íntimamente con una base de nitrógeno orgánico, y proporcionar procedimientos para hacer tales productos. Otros objetos se verán más adelante.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los objetos precedentemente expuestos y otros más se llevan a cabo de acuerdo con este invento formando una dispersión acuosa de sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y mezclando íntimamente con esta dispersión una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico del átomo de nitrógeno no contiene más átomos de carbono eliminados del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono unidos al nitrógeno exclusivamente mediante carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, mediante lo cual se obtienen soles de sílice que son estables a grandes concentraciones y en amplias escales de temperatura, y se llevan a cabo además eliminando una porción de agua de los soles sufi-
- 20.
- 25.
- 30.

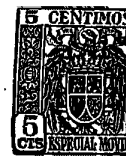
256558



ciente para dar productos sólidos, productos que se redispersan fácilmente en agua para formar soles estables.

5. Los productos de este invento pueden contener una concentración de sílice insólitamente grande. Los soles pueden tener un contenido de sílice superior al 50% en peso y los productos sólidos pueden contener hasta el 70% de  $\text{SiO}_2$  o aún más. Las economías en gastos de expedición y de manejo con tales productos concentrados, en contraste con, por ejemplo, soles de 20% de  $\text{SiO}_2$ , se comprende fácilmente. Los productos sólidos son, desde el punto de vista práctico, "solubles" en agua, o sea que cuando se agregan al agua la sílice se redispersa para formar un sol estable sin más dificultad de la que se halla para disolver en agua un material verdaderamente soluble.
- 10.
15. Los productos de este invento gozan además de la ventaja de estar libres de iones alcalinometálicos. Si se desea, la base de nitrógeno empleada en los productos puede ser volátil, como es el caso de la metilamina, y esta puede eliminarse por ebullición en el punto de empleo de los productos silíceos, con lo cual la forma final de la sílice es un sol o producto silíceo sólido substancialmente exento de electrólitos. Esta exención de iones alcalinometálicos y capacidad de hallarse libre de electrolitos es sobremanera ventajosa en ciertos usos, como la fabricación de fósforos para tubos de iluminación fluorescentes y en la fabricación de catalizadores.
- 20.
- 25.
30. Los productos de este invento tienen la ulterior ventaja de que no resultan afectados perniciosamente por los cambios de temperatura de amplia escala. A temperaturas bajas (inferiores al punto normal de congelación del agua) o bien no se congelan o, si llegan a congelarse, se redispersan formando soles

6- 256558



estables al fundirse. Por otra parte, pueden calentarse indefinitivamente a 95°C sin precipitación ni gelificación.

5. Una dispersión silíceas acuosa para tratamiento con una base de nitrógeno orgánica de acuerdo con el invento que aquí se expone, puede prepararse de cualquier manera apta para dar el grado deseado de subdivisión de la sílice en forma de partículas finales densas. Se extiende que las partículas finales de sílice no necesitan obligadamente estar asociadas en cadenas o en retículos abiertos y sueltos, sino que, tanto si
10. son desunidas como asociadas, las partículas individuales serán densas y tendrán un diámetro medio en la escala de 15 a 130 milimicras.

15. La dispersión silícea empleada como material de partida en un procedimiento de este invento no necesita ser un sol estable, ya que el tratamiento con bases de nitrógeno orgánico le dará estabilidad. Es suficiente que la dispersión sea una suspensión de partículas de un caracter tal que pueda efectuarse la mezcla íntima con la base de nitrógeno orgánico.

20. Las partículas finales de sílice en las dispersiones silíceas que han de ser tratadas no deben ser demasiado pequeñas y deben ser densas. Los soles silíceos corrientes, hechos neutralizando silicato sódico con un ácido, contienen partículas que son demasiado pequeñas o insuficientemente densas para emplear sin ulterior tratamiento. De la misma manera, un sol de
25. sílice preparado por cambio de iones, se compone de partículas silíceas muy por debajo de las 10 milimicras de diámetro. Este sol y otros soles semejantes preparados por métodos anteriores y que tienen partículas de diámetro pequeño se precipitan rápidamente al efectuarse un cambio en el pH, formando un gel. Por
30. consiguiente, son inadecuados para emplear según el invento que

256558



aquí se expone, hasta haberlos tratado ulteriormente.

- Ahora bien, los soles de sílice de partículas densas que se prefiere emplear en conformidad con el invento que aquí se expone, pueden prepararse calentando un sol silíceo, preparado por cambio de iones y estabilizado con una pequeña cantidad de alcali, a una temperatura superior a 60°C y agregando
5.            ulteriores cantidades del mismo tipo de sol hasta que se haya agregado por lo menos 5 veces tanta sílice a la cantidad original como se hallaba primitivamente presente. El producto así
10.           obtenido es estable contra la gelación al pH de los procedimientos que aquí se exponen y contiene partículas silíceas des-
- unidas que tienen un peso molecular, determinado por dispersión luminosa, de más de medio millón. Los tamaños de las partículas pueden hacerse exceder de unas 15 milimicras y pueden
15.           alcanzar hasta, aproximadamente 130 milimicras. Las partículas de un sol particular son asombrosamente uniformes en tamaño, pero este puede variarse según las condiciones del procedimiento en que han sido formadas.

- Las partículas de sol son muy densas y esto puede demostrarse secando las partículas y determinando la cantidad de
20.           adsorción de nitrógeno. Por la adsorción de nitrógeno puede determinarse si las partículas tienen una superficie no mucho mayor de la calculada para el tamaño de partícula según determinación por micrografía electrónica. Es evidente que si las
25.           partículas no son densas sino más bien porosas, la superficie aparente, según determinación por la adsorción de nitrógeno, será mucho mayor que la esperada por los diámetros de partícula. La adsorción de nitrógeno, en consecuencia, proporciona una medida fácil de la densidad de las partículas. En resumen, pues,
30.           los soles preferidos para emplear como materiales de partida

8-

256558



5. conforme el invento que aquí se expone tienen partículas de densidad tal que las extensiones superficiales, determinadas por adsorción de nitrógeno, no son mucho mayores de las calculadas para el tamaño de partícula según determinación por examen mediante micrografo electrónico y la adsorción no debe ser mayor del 30% aproximadamente que la calculada a base de los tamaños aparentes de las partículas.

10. El método para determinar la extensión superficial por adsorción de nitrógeno se describe en "nuevo método para medir las extensiones superficiales de materiales finamente divididos y para determinar el tamaño de partículas" por P.H. Emmett en "Compendio de Nuevos Métodos para la determinación de Tamaños de Partícula en la escala inferior a la de tamizado", en la reunión de primavera de Washington de la A.S.T.M., del 4 de Marzo de 1941.

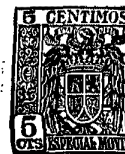
15. Según los procedimientos de Bechtold y Snyder, se prefiere producir soles que tengan una relación sílice: alcali de 60 : 1 a 130 : 1. Esto se refiere a la relación ponderal de sílice total expresada como  $\text{SiO}_2$  respecto al alcali total expresado como  $\text{Na}_2\text{O}$ . La relación puede ser incluso menor y puede descender, por ejemplo a 20 : 1 cuando los soles empleados son de concentración moderadamente baja, por ejemplo, inferior al 15% aproximadamente de  $\text{SiO}_2$ . Se entiende que si se emplea potasio como equivalente de sodio, debe emplearse en las mismas relaciones molares. Tales soles se desionizan entonces mediante cambio de iones según los procedimientos conocidos para dar las dispersiones silíceas preferidas para tratamiento con una base de nitrógeno orgánico según el invento que aquí se expone.

20. En lugar de los soles antes descritos, que tienen partículas extremadamente densas y tamaño de partículas muy uniforme,

25.

30.

256558



se puede emplear el producto algo menos denso y de tipo no uniforme que puede hacerse precipitando un gel silíceo y redispersándolo con alcali. Los productos producidos por tales procedimientos contienen cantidades considerables de impurezas.

5. Los procedimientos desionizantes de mi solicitud anterior, antes mencionada pueden en consecuencia emplearse ventajosamente para eliminar estas impurezas. Sin embargo, los procedimientos preferidos de este invento y los productos preferidos de este invento emplean soles de partida tales como los previamente
10. descritos, que se preparan por cambio de iones, porque la cantidad bastante grande de impurezas y la falta de uniformidad de los productos que acabamos de describir conducen a resultados ligeramente menos perfectos de los que pueden obtenerse en las condiciones óptimas.
15. Los productos preparados por redispersión de gel silíceo ordinariamente tienen una adsorción de nitrógeno mucho mayor de lo que indicaría su diámetro aparente. Esto muestra porosidad considerable. La adsorción de nitrógeno es un 50% mayor de la calculada.
20. Pueden emplearse todavía otros soles silíceos y se verá que es importante solamente que tengan un tamaño de partículas de 15 a 130 milimicras aproximadamente y que sean razonablemente densos. Esta última propiedad es la que distingue marcadamente a estos soles silíceos de los geles silíceos. En general,
25. puede afirmarse que para emplear en procedimientos de este invento es preferible emplear soles cuyas partículas sean de diámetro uniforme y tengan un diámetro entre 15 milimicras y 130 milimicras, partículas que se caracterizan además por tener una densidad tal que el tamaño indicado por la adsorción de
30. nitrógeno no sea mayor de aproximadamente el 30% del calculado

10 - 256558



a base del tamaño aparente de las partículas según determinación mediante el micrografo electrónico. En términos generales, pueden emplearse productos en los cuales la adsorción de nitrógeno indica un tamaño hasta, por ejemplo, 100% mayor que el tamaño determinado por examen mediante micrografo electrónico.

5.

La dispersión silíceas que ha de tratarse con una base de nitrógeno orgánico según el invento que aquí se expone, puede prepararse también estructurando partículas silíceas densas y dispersando luego los productos precipitados o efectuando los procedimientos únicamente hasta los puntos de precipitación.

10.

Según este método, se agrega un ácido como el sulfúrico a una solución caliente (mas de 60°C) de silicato sódico durante un período de tiempo. La concentración de iones sódicos en la solución no debe exceder de la normal.

15.

Otro método alternativo de efectuar tal estructuración de partículas densas se realiza preparando partículas silíceas densas calentando un sol silíceo a temperatura superior a 60°C y agregándole una solución de silicato y bastante ácido que mantenga un pH de 8 a 11, continuándose el calentamiento a más de 60°C y la adición de silicato hasta que, por lo menos, las partículas silíceas del sol hayan alcanzado un tamaño medio de partícula superior a 15 milimicras.

20.

La proporción de sílice en la dispersión acuosa que ha de tratarse con una base orgánica de nitrógeno según este invento, puede variarse considerablemente. Se prefiere emplear la concentración más alta posible y, como se ha indicado antes, se tropieza con dificultades a causa de la precipitación cuando la concentración excede mucho del 30% en peso de SiO<sub>2</sub>, aunque después de añadir la base de nitrógeno orgánico la estabilidad

25.

30.

256558



mejora mucho, de modo que es posible incluso una receptización de las partículas silíceas precipitadas con tal de que dichas partículas no se hayan aglomerado intensamente después de la precipitación.

5. La base de nitrógeno orgánico empleada en este invento puede ser del tipo amina o del tipo amónico cuaternario. En ambos casos contendrá grupos orgánicos unidos al átomo de nitrógeno. Estos grupos orgánicos pueden contener uno o más átomos de carbono y pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos.
10. Un grupo orgánico simple puede tener mas de un punto de enlace con el átomo de nitrógeno y pueden existir uno, dos o tres grupos orgánicos en el nitrógeno en el caso de las aminas; las bases amónicas cuaternarias tendrán, desde luego, cuatro.

15. La estructura de la base de nitrógeno orgánico debe ser tal que cada sustituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contenga ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que cinco átomos de carbono consecutivos. Si el grupo orgánico es el grupo amilo normal, por ejemplo, el átomo de carbono terminal se halla alejado en cinco átomos de carbono consecutivos del punto de enlace.
20. En el caso de un grupo fenilo, el carbón del anillo bencénico en la posición para se halla solamente alejado cuatro átomos de carbono del punto de enlace, porque los carbonos pueden contarse en cualquier dirección alrededor del anillo. De la misma manera, un grupo bencilo que
25. contenga un sustituyente metilo en el anillo bencénico, entra dentro de la definición.

- El número total de átomos de carbono enlazados al átomo de nitrógeno de la base exclusivamente por medio de carbono debe ser a lo sumo de cuatro veces el número de sustituyentes.
30. Así, dado que las bases cuaternarias contienen cuatro grupos de

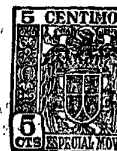


12-  
256558

- carbono substituyentes, el número total de carbono sujetos al nitrógeno exclusivamente mediante carbono es de 16. De la misma manera, el mayor número de átomos de carbono enlazados mediante carbono al nitrógeno de una amina será de tres veces cuatro, o sea doce, y puede ser tan grande como esto únicamente en el caso de las aminas terciarias. En el caso de una amina primaria con solamente un grupo orgánico substituyente, el número total posible de átomos de carbono es de 4. Se entiende que pueden existir más átomos de carbono que 4 veces el número de grupos substituyentes si los carbonos no son consecutivos, sino que están unidos mediante otros átomos, tales como el oxígeno. Así, las aminas o bases amónicas cuaternarias substituídas con grupos de óxido de polietileno, en las cuales los grupos de carbono están separados por átomos de oxígeno según la disposición  $N-(C-C-O)_x$  son operables incluso cuando el número total de carbonos es superior al límite impuesto por los carbonos conectados directamente.

- Entre las bases amónicas cuaternarias que pueden utilizarse se hallan aquellas en las cuales los substituyentes en el nitrógeno son grupos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Los grupos pueden ser todos iguales o bien diferentes. Hidróxidos amónicos cuaternarios específicos que pueden emplearse son aquellos en los cuales los substituyentes son: tetrametilo, tetraetilo, tetraisopropilo, tetra-n-propilo, tetraisobutilo, tetra-n-butilo, tetra-butilo secundario, tetra-butilo terciario o combinaciones de los precedentes, metil-triamilo, dimetildiamilo, dimetildialilo, benciltrimetilo, tetraetanol, trimetiletanol, feniltrimetilo, trimetilciclone-xilo, n-metilpiridinio, n,n-dimetilpiperidinio y n,n-dimetilmorfolinio.

256558

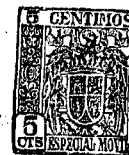


Entre las bases amínicas que pueden emplearse existen aquellas en las cuales los substituyentes en el nitrógeno son grupos alifáticos, aromáticos, alicíclicos y heterocíclicos. Pueden ser primarios, secundarios o terciarios. Los grupos pueden ser todos iguales o bien diferentes. Aminas específicas que pueden emplearse son aquellas en las cuales los substituyentes son: mono-di o bien tri-metilo; mono-, di- o bien tri-etilo; mono-, di- o bien tri-isopropilo; mono-, di- o bien tri-n-propilo; mono-, di- o bien tri-isobutilo; o combinaciones de los substituyentes anteriores; dietanolfenilo; mono-ciclopropilo; morfolina; mono-di- o bien tri-etanolamina; piracina. También son útiles la piridina, la piperidina y compuestos cíclicos similares en los cuales el nitrógeno se halla en el anillo. Las aminas aromáticas no se prefieren a causa de su solubilidad limitada.

Para formar un sol estabilizado conforme al invento que aquí se expone, se mezclan íntimamente una dispersión silícea acuosa adecuada y una base de nitrógeno orgánico adecuada, tal como se ha definido antes. La base es de preferencia soluble en agua y en consecuencia se obtiene una mezcla íntima cuando pasa a la solución. La compatibilidad con el agua de las aminas de más elevado grado de substitución se mejora por la adición de un disolvente orgánico soluble en agua tal como el alcohol etílico, la acetona o alcoholes o cetonas solubles en agua. La agitación es, desde luego, un modo preferido de efectuar la mezcla.

La proporción de base de nitrógeno orgánico respecto a la sílice puede variarse considerablemente. Se observan efectos substanciales en la estabilidad y propiedades similares de la sílice cuando la base de nitrógeno se halla presente en

- 14 - 256558



cantidad del 6% en peso aproximadamente de sílice. Pueden emplearse ventajosamente cantidades mayores, pero es preferible limitar la cantidad de base de nitrógeno al 50% del peso de sílice, ya que por encima de esta cantidad se inicia la despolimerización de la sílice hasta un grado indeseable.

5.

Para hacer los productos sólidos a base de los soles, se elimina el agua por cualquier método adecuado. Pueden emplearse la evaporación a presión reducida, o temperatura elevada, o una y otra. Otros métodos, tal como la extracción disolvente pueden emplearse en casos particulares.

10.

Los productos de este invento, tanto en sol como en forma sólida, se caracterizan por contener sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y por contener, en asociación íntima con la sílice, una base de nitrógeno orgánico tal como la que se ha descrito antes. El tamaño de las partículas finales de sílice puede determinarse a base de micrógrafos electrónicos y su densidad comparando mediciones de tensión superficial específica, calculadas a base de micrógrafos electrónicos, con extensiones superficiales específicas calculadas a base de adsorción de nitrógeno; de preferencia, las últimas no han de rebasar las primeras en más del 30% o, en términos más generales, en más del 100%.

15.

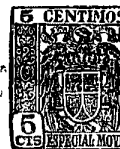
20.

Los productos de este invento son útiles para una amplia variedad de fines. En comparación con productos silíceos similares que no contienen base de nitrógeno orgánico, presentan mejor estabilidad contra la gelificación y la deterioración, particulatmente en una amplia escala de temperatura. Tienen compatibilidad mejorada con los disolventes orgánicos y compuestos tales como alcoholes, acetona y cetonas en general o materiales semejantes. Presentan propiedades substancialmente

25.

30.

256558



mejoradas de formación de películas.

Los usos específicos para los cuales están particularmente bien adaptados estos productos incluyen el tratamiento de géneros textiles y fibras textiles para mejorar la resistencia a desbarbarse, como coadyuvantes para las ceras de encerar pisos a fin de mejorar la resistencia al resbalamiento; como ingrediente de pinturas y composiciones para revestimiento; como cargas de relleno en los plásticos y los elastómeros; como agentes para dar cuerpo en las grasas; en los adhesivos; como vehículos para insecticidas y fungicidas; como producto intermedio en la preparación de fósforos para fines eléctricos; en la preparación de catalizadores; y en preparaciones en general en que se necesite un estabilizador fácil de eliminar.

Este invento se entenderá más fácilmente a base de los ejemplos ilustrativos que siguen.

E J E M P L O 1.

Se agregó hidróxido amónico de tetrametilo (10 partes) a 350 partes de un sol de sílice coloidal que se había preparado por un procedimiento de estructuración y poseía las propiedades siguientes:

SiO <sub>2</sub>	por ciento	28,2
Na	" "	0,02
SO <sub>4</sub>	" "	0,002
pH	" "	3,49
Peso molecular	millones	16,2
Viscosidad (25°C)	centistokes	4,55
Densidad	g/ml	1,19
D <sub>n</sub>	milimicras	16,0
D <sub>s</sub>	"	19,0
S <sub>c</sub>	m <sup>2</sup> /gramos	143

- 16 - 256558



$S_n$	$m^2/\text{gramos}$	181
$D_s/D_n$	"	1,19
$S_c/S_N$		0,79

significando:

5. Peso molecular = el valor determinado por mediciones de dispersión luminosa.

$D_n$  = diámetro medio de las partículas basado en el número y el diámetro de partículas medidas en un microógrafo electrónico del sol.

10.  $D_s$  = diámetro medio de las partículas basado en esferas uniformes dotadas de la misma superficie media que la escala de partículas medida en el microógrafo electrónico.

$S_N$  = extensión superficial específica determinada por adsorción de nitrógeno.

15.  $S_c$  = extensión superficial específica calculada a base de  $D_s$ , el "diámetro medio de la extensión superficial". El valor  $S_c$  se calcula a base de la fórmula

$$S_c = \frac{3000}{D_s}$$

$D_s/D_n$  = una medida de la distribución del tamaño de partículas.

20.  $S_c/S_N$  = una medida de la porosidad de las partículas finales.

25. El sol estabilizado resistió congelaciones sucesivas a 12°C y no presentó indicación alguna de gelación al cabo de tres meses de almacenamiento a 95°C. Se concentró también el sol hasta que el contenido de SiO<sub>2</sub> hubo alcanzado el 50% y el sol resultante se presentó estable respecto a la congelación y al almacenamiento. Concentrado todavía más, el sol depositó una película límpida y tenaz que se resquebrajó al ser secada

256558



extensivamente. El producto secado, sin embargo, "se disolvió" fácilmente en agua para dar un sol silíceo estable y limpio.

Los soles silíceos estabilizados con este hidróxido de amonio cuaternario resultaron compatibles tanto con la acetona como con el alcohol y pudieron incorporarse a soles de ciertos materiales orgánicos tales como la gelatina y el alcohol polivinílico.

EJEMPLO 2.

Se agregó morfina (10 partes) al sol silíceo (350 partes) descrito previamente en el Ejemplo 1, para obtener un sol que resultó estable respecto a la congelación a 12°C y no mostró indicación de gelación al ser almacenado a 95°C. Este sol posee también excelente compatibilidad con compuestos orgánicos miscibles en agua.

EJEMPLO 3.

Otro ejemplo de este invento sería el agregar metanolamina (10 partes) a un sol (400 partes) conteniendo partículas silíceas densas preparadas mediante un procedimiento de estructuración. Podría emplearse un sol caracterizado por las propiedades siguientes:

SiO <sub>2</sub>	por ciento	30
Na	" "	0,02
SO <sub>4</sub>	" "	0,002
Peso molecular	millones	54,2
Densidad	grados Baumé	24,9
pH		3,5
D <sub>n</sub>	milimicras	28,4
D <sub>s</sub>	"	31,8
S <sub>n</sub>	m <sup>2</sup> /gramos	97
S <sub>c</sub>	" "	97
D <sub>s</sub> /D <sub>n</sub>		1,12

-18- 256558



S<sub>c</sub>/S<sub>N</sub>

1,00

Los símbolos se han definido en el Ejemplo 1.

Las propiedades de este sol resultarían comparables a las de los soles de descritos en los Ejemplos 1 y 2.

- 5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara como no practicado ni divulgado en España lo comprendido en las siguientes reivindicaciones:

- 15. 1. Procedimiento para la obtención de soles silíceos, que comprende las etapas de hacer una dispersión acuosa de sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 micras de diámetro, y el mezclar íntimamente con esta dispersión una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes.
- 20.
- 25. 2. Procedimiento para hacer soles silíceos, que com-

256558



- prende las etapas de hacer una dispersión acuosa de sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y mezclar íntimamente con esta dispersión una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico
5. en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomos de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, siendo la proporción de base
10. de nitrógeno del 6 al 50% del peso de la sílice y hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la base de nitrógeno orgánico.
3. Procedimiento, para hacer composiciones sólidas dispersables en agua que comprende las etapas de hacer una dispersión acuosa de sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y el mezclar íntimamente con esta dispersión una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, y el eliminar el agua de la mezcla hasta que se solidifique.
- 15.
- 20.
4. Procedimiento para hacer composiciones sólidas dispersables en agua que comprende las etapas el hacer una dispersión acuosa de sílice en forma de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, y el mezclar íntimamente con esta dispersión una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de
- 25.
- 30.

-20- 256558



5. carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, siendo la proporción de base de nitrógeno del 6 al 50% del peso de la sílice, y el eliminar agua de la mezcla hasta que se solidifique esta.
10. 5. Procedimiento para la obtención de sales silíceas constituyendo una composición sólida, dispersible en agua, que comprende sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos consecutivos de carbono y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes.
15. 6. Procedimiento según viene reivindicándose para obtener un sol que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente mediante carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la base de nitrógeno orgánico.
20. 7. Procedimiento según viene reivindicándose para obtener una composición sólida, dispersable en agua, que comprende sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a
- 25.
- 30.



256558 16

- 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico elegida en el grupo compuesto de aminas orgánicas e hidróxidos amónicos cuaternarios, en las cuales cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes.
- 5.
10. 8. Procedimiento según se reivindica de 1 a 4 para lograr un sol que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finas densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico, escogida en el grupo formado por las aminas orgánicas y los hidróxidos amónicos cuaternarios, en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la base de nitrógeno orgánico.
- 15.
- 20.
25. 9. Procedimiento tal como se viene reivindicando para lograr una composición sólida, dispersable en agua, que comprende sílice compuesta de partículas finas densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico, escogida en el grupo formado por las aminas orgánicas y los hidróxidos amónicos cuaternarios, en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más separado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono
- 30.

22- 256558



enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, siendo la proporción de base de nitrógeno de 6 a 50% del peso de la sílice.

5. 10. Procedimiento según se viene reivindicando para la obtención de un sol que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de nitrógeno orgánico, escogida en el grupo formado por las aminas orgánicas y los hidróxidos amónicos cuaternarios, en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes, siendo la proporción de base de nitrógeno del 6 al 50% del peso de la sílice y hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la base de nitrógeno orgánico.
10. 11. Procedimiento según las anteriores reivindicaciones, por el que se obtiene un sol que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con una base de amonio cuaternario orgánico en la cual cada substituyente orgánico en el átomo de nitrógeno no contiene ningún átomo de carbono más alejado del nitrógeno que 5 átomos de carbono consecutivos y el número total de átomos de carbono enlazados al nitrógeno exclusivamente por medio de carbono es a lo sumo de 4 veces el número de grupos substituyentes.
15. 12. Procedimiento tal como se reivindica que comprende un sol que a base de una dispersión acuosa de sílice com-
20. 30.

256558



puesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con hidróxido amónico de tetrametilo, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los del hidróxido amónico de tetrametilo.

5. 13. Procedimiento según las anteriores reivindicaciones en el que se logra un sol que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con etilamina, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la etilamina.

10. 14. Procedimiento según se viene reivindicando para la obtención de un sol, que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con trietanamina, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la trietanamina.

15. 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14 en el que se obtiene un sol, que comprende una dispersión acuosa de sílice compuesta de partículas finales densas, de 15 a 130 milimicras de diámetro, íntimamente mezclada con morfolina, hallándose el sol substancialmente libre de iones que no sean los de la morfolina.

20. 16. Procedimiento para la obtención de soles silíceos. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintitrés hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid, a 16 de Marzo de 1960.

HOUGHTON HISPANIA, S.A.

p. a.

R/rm.

1960 MAR 16 11:11 AM