

CO8G 31/12, 31/26, 47/02, 53/18

347233

Memoria descriptiva



13 SEP 1967

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de DOW CORNING CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana,

con domicilio en Midland, Michigan, Estados Unidos de América,

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SUSPENSION COLOIDAL DE UN SIL-
SESQUIOXANO" (Clase Internacional CO8g). -

5.12.67



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevas suspensiones coloidales de organosilsesquioxanos sustituidos.

5 Más específicamente, la invención proporciona un procedimiento para preparar una suspensión coloidal de un silsesquioxano, caracterizado por formar, en una mezcla de agua y tensoactivo aniónico o catiónico, una suspensión coloidal de un silsesquioxano que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre 10 y 1000 angstroms, y la fórmula unitaria $RSiO_{3/2}$, donde
10 5 a 100% de los grupos representados por R son radicales hidrocarbonados sustituidos elegidos de entre radicales halógenohidrocarburo, aminohidrocarburo, mercaptohidrocarburo, hidroxihidrocarburo, epoxihidrocarburo, acrilatohidrocarburo y cianohidrocarburo de 1 a 7 átomos de carbono, y hasta 95% de los grupos representados por R son radicales hidrocarburo monovalentes de 1 a 7
15 átomos de carbono.

Las suspensiones coloidales preparadas por el procedimiento de la invención no tienen igual, en cuanto a que el tamaño medio de partícula de los silsesquioxanos es extremadamente
20 pequeño, y esta característica es la que comunica a estos materiales las propiedades beneficiosas y no usuales. Estas suspensiones coloidales son útiles para tratar telas, para hacerlas resistentes al ensuciamiento, y como cargas en látex. Las suspensiones coloidales en las que el tamaño medio de partícula de los
25 silsesquioxanos está comprendido entre 10 y 500 angstroms son particularmente preferidas para los usos antes mencionados.

Las suspensiones coloidales de la invención se preparan añadiendo un silano, que tiene la fórmula $RSi(OR'')_3$, a una mezcla de agua y tensoactivo, con agitación, bajo condiciones ácidas o básicas. Sin embargo, para obtener silsesquioxanos que ten-
30



gan un tamaño medio de partícula comprendido entre 10 y 1000 —
angstroms, la cantidad de silano añadida ha de ser menor que —
aproximadamente 10%, basado en los pesos combinados del silano,
agua y tensoactivo, cuando la adición es rápida. La cantidad —
5 exacta de silano que se puede añadir depende del sustituyente R,
y de que se use un tensoactivo aniónico o catiónico. Cuando es
deseable emplear mayor cantidad de silano, es esencial que el —
silano sea añadido a una velocidad menor que 10 moles de silano
por litro por hora. Con esta lenta velocidad de adición, se pue
10 de aumentar en algunos casos la cantidad de silano hasta el 50%,
basado en los pesos combinados de silano, agua y tensoactivo, y,
de nuevo, la cantidad exacta que se puede añadir dependerá del —
sustituyente R y de que se use un tensoactivo aniónico o catióni
co. Sin embargo, en todos los casos, la cantidad total de silano
15 empleado no debe exceder de la cantidad que daría un contenido —
final de sólidos mayor que el que pueda tolerar el sistema con—
creto de que se trate. Los procedimientos de la invención se pue
den usar para producir las suspensiones coloidales de los silses
quioxanos de forma discontinua o continua.

20 En las fórmulas anteriores, hasta 95% de los sustituyentes R puede ser cualquier radical hidrocarburo monovalente —
que contenga de 1 a 7 átomos de carbono, y de 5 a 100% de los —
sustituyentes R son radicales hidrocarburo sustituidos, que con
25 tienen de 1 a 7 átomos de carbono. Así, R puede ser, por ejemplo,
un radical alcoholilo, alquencilo, alquinilo, cicloalcoholilo, arilo,
alcarilo, o aralcoholilo, o los radicales correspondientes que con
tienen sustituyentes tales como átomos de halógeno o grupos mer-
capto, hidroxilo, ciano, amino, epoxi o acrilato. Desde luego, —
cuando esté presente cualquier sustituyente que reaccione con —
30 agua bajo las condiciones reinantes, no estará presente como tal



en el producto final.

Entre los ejemplos específicos de R se incluyen los radicales etilo, propilo, isopropilo, butilo, amilo, heptilo, -vinilo, butenilo, ciclobutilo, ciclohexilo, fenilo, toliilo, ben-
 5 cilo, clorometilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 5,5, 5,4,4,3,3-heptafluoropentilo, diclorofenilo, alfa, alfa, alfa--
 -trifluorotolilo, mercaptoetilo, mercaptopropilo, cianoetilo, -
 cianopropilo, aminopropilo, metilo, $H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3-$,
 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH(CH_3)CH_2-$, aminofenilo, $CH_2=CHCOO(CH_2)_3-$,
 10 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3-$, $CH_2-\overset{O}{\text{C}}HCH_2O(CH_2)_3-$, hidroxipropilo, o
 $HOCH_2CH(OH)CH_2SCH_2CH_2-$.

De los radicales anteriores se prefieren los radicales metilo, 3,3,3-trifluoropropilo, mercaptopropilo y fenilo.

En la porción hidrolizable de los silanos usados para
 15 preparar las suspensiones coloidales, el grupo R" puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier grupo alcoholilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, o R" puede ser un grupo $-CCH_3$, $-CC_2H_5$,
 $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2OCH_3$ o $-CH_2CH_2OC_2H_5$. Se prefiere que R" sea un
 20 grupo metilo o etilo. Es decir, en los procedimientos de la invención se prefiere usar metoxi o etoxisilanos.

Desde luego, la fórmula $RSiO_{3/2}$ cubre copolímeros, - tanto de bloque como al azar, de los silsesquioxanos. Tales copolímeros se pueden producir por adición en secuencia de los silanos apropiados, o adición de una mezcla de los silanos apropiados, a la mezcla de agua y tensoactivo. Será evidente que, debido a que algunos de los grupos R son radicales hidrocarburo sustituidos, no se deben usar sustituyentes mutuamente reactivos para hacer copolímeros.

El tensoactivo empleado para preparar las suspensiones



nes coloidales de la invención es uno elegido del grupo que —
 consta de ácidos bencenosulfónicos alifáticamente sustituidos,
 que contienen al menos 6 átomos de carbono en los sustituyen—
 tes alifáticos; ácidos naftalenosulfónicos alifáticamente sus-
 5 tituidos, que contienen al menos 4 átomos de carbono en los —
 sustituyentes alifáticos; ácidos sulfónicos alifáticos que con-
 tienen al menos 6 átomos de carbono en el sustituyente alifáti-
 co; ácidos sililalcohilsulfónicos que contienen al menos 6 áto-
 mos de carbono en el sustituyente alcohílico; ácidos difeniléter
 10 sulfónicos alifáticamente sustituidos, que contienen al menos 6
 átomos de carbono en los sustituyentes alifáticos; sulfatos de
 alcoholhidrógeno que contienen al menos 6 átomos de carbono en
 los sustituyentes alcohólicos; haluros de amonio cuaternario; e
 hidróxidos de amonio cuaternario.

15 Los anteriores tensoactivos desempeñan una doble —
 función en la presente invención. Una función consiste en mante-
 ner la suspensión coloidal de silsesquioxanos, y la otra función
 es catalizar la polimerización del silsesquioxano.

20 Cuando el tensoactivo es uno de los aniónicos ante-
 riores, es preferible que los sustituyentes alifáticos contien-
 gan al menos 8 átomos de carbono, y más preferiblemente 12 áto-
 mos de carbono. Son ejemplos específicos de los sustituyentes -
 alifáticos los radicales hexilo, octilo, decilo, dodecilo, ceti-
 lo, estearilo, miricilo, oleilo, nonenilo, octinilo, fitilo y -
 25 pentadecadenilo. De entre los tensoactivos aniónicos se prefie-
 ren los ácidos bencenosulfónicos alifáticamente sustituidos.

Quando el tensoactivo es uno de los catiónicos ante-
 riores, es preferible que sea uno de los haluros, y más preferi-
 blemente un cloruro o bromuro.

30 La cantidad específica de tensoactivo empleado no —



es crítica, siempre que se use el suficiente para mantener al silsesquioxano en la suspensión coloidal. Se debe observar que el tamaño de partícula del silsesquioxano puede ser controlado mediante la concentración de tensoactivo, y ello debe ser tenido en cuenta.

5

Junto con los anteriores tensoactivos, se pueden emplear otros tensoactivos, incluyendo no iónicos y anfóteros, siempre que no sean de tal naturaleza, o no se usen en cantidades tales, que tengan un efecto adverso sobre la estabilidad de las suspensiones coloidales.

10

Los anteriores tensoactivos son bien conocidos en la técnica, y por tanto no es necesario describirlos aquí de nuevo en detalle. En los ejemplos se encuentran ejemplos específicos de los tensoactivos preferidos.

15

El procedimiento de la invención se puede efectuar a cualquier temperatura deseada, por ejemplo de 0 a 100°C, o más. Desde luego, preferiblemente, el procedimiento se debe efectuar a una temperatura menor que el punto de ebullición del agua, aunque, si se desea, se pueden emplear temperaturas mayores que 100°C, si el procedimiento se efectúa en un sistema cerrado. El intervalo preferido de temperaturas es de 15 a 90°C, siendo la más preferida una temperatura alrededor de la temperatura ambiente.

20

Los silsesquioxanos pueden ser recuperados de las suspensiones coloidales de cualquier manera, si se desea la recuperación del silsesquioxano por sí mismo. Por ejemplo, los silsesquioxanos se pueden separar de la suspensión por adición de sales tales como cloruro sódico, por adición de alcoholes solubles en agua tales como metanol, etanol o isopropanol, o por evaporación del agua. Estos y otros medios para recuperar materia-

30



les de suspensiones coloidales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Desde luego, no es necesario separar los silsesquioxanos de la suspensión antes de ser usados, y en algunos casos incluso es preferible o esencial no hacerlo.

5 Si la suspensión coloidal del silsesquioxano, tras su preparación, es ácida o básica, la suspensión coloidal puede ser neutralizada con un material adecuado, tal como ácido clorhídrico, ácido acético, trietanolamina, hidróxido amónico, hidróxido sódico o bicarbonato sódico. Esta neutralización no es necesaria, a no ser que para algún uso concreto, o por otra razón, se desee una suspensión neutra. Se prefiere el hidróxido amónico para neutralizar suspensiones ácidas, ya que son algo sensibles a los iones sodio, e incluso pueden ser destruidas por ellos, si la neutralización no se hace cuidadosamente. Cuando se han de usar iones sodio para neutralizar, se prefiere una resina intercambiadora de iones, tal como una resina de sulfato sódico.

10

15

Para que los expertos en la técnica puedan entender mejor cómo llevar a la práctica la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos a título de ilustración, y no a título de limitación.

20

Todas las partes y tantos por ciento aquí mencionados son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

25 En este ejemplo se dispersó en agua cloruro de lauril trimetilamonio, y se añadió hidróxido amónico 1,0M, con agitación, a temperatura ambiente. El tensoactivo se usa como solución con 50% de sólidos, en una mezcla 50:50 de isopropanol y agua. Luego se añadió con un embudo de adición, a través de un condensador de reflujo, durante un periodo de 2 horas, el silano o mezcla de

5.12.67



5 silanos a polimerizar. Se obtuvieron suspensiones coloidales de los silsesquioxanos, que tenían tamaños medios de partícula comprendidos entre 10 y 1000 angstroms. Los silanos específicos, y las cantidades de todos los reaccionantes, se exponen en la tabla siguiente. Las suspensiones marcadas con un asterisco (*) - fueron neutralizadas hasta un pH igual a 7, con HCl al 20%, después de ser preparadas.

	<u>Agua, g</u>	<u>Tensactivo, g</u>	<u>NH₄OH, g</u>	<u>Silano(s)</u>	<u>g</u>
(A)	878	18,4	12	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	184
(B)	1177	30	15	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	213
(C)	1162	30	15	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	65,2
(D) [#]	1162	30	15	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	260,3
(E) [#]	1160	30	15	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	32,6
(F) [#]	1172	30	15	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	260,3
(G) [#]	1173,4	30	30	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	32,6
				CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	260
				HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	34,7
				CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	213
				HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	69,5
				CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	285
				HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	11,6





Ejemplo 2

En este ejemplo se dispersó en agua cloruro de lauril-trimetilamonio, y se agitó a temperatura ambiente. El tensoactivo se usa como solución con 50% de sólidos, en una mezcla 50:50 de isopropanol y agua. El silano o mezcla de silanos a polimerizar se añadió con un embudo de adición, a través de un condensador de reflujo, durante un periodo de 2 horas. Se obtuvieron suspensiones coloidales de silsesquioxanos que tenían tamaños medios de partícula comprendidos entre 10 y 1000 angstroms. Los silanos específicos, y las cantidades de todos los reaccionantes, se exponen en la tabla siguiente.

<u>Agua, g</u>	<u>Tensoactivo, g</u>	<u>Silano(s)</u>	<u>g</u>
(A) 2538	42	$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	420
(B) 1174	30	$CH_3Si(OCH_3)_3$ $H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	285 10,5

Ejemplo 3

Las suspensiones coloidales de este ejemplo fueron preparadas por adición lenta de los silanos a una mezcla agitada de agua, tensoactivo e hidróxido amónico (1M, si se usa), bajo condiciones ambiente. La velocidad de adición del silano fue menor que 5% de sólidos por hora. Los reaccionantes concretos, sus cantidades, y los tamaños medios de partícula de los silsesquioxanos resultantes, se exponen en la tabla siguiente.

7.12.67

<u>Agua, g</u>	<u>Tensoactivo, g</u>	<u>NH₄OH, g</u>	<u>Silano(s)</u>	<u>g</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
(A) 92,8	(1) 0,36	—	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	7,2	10-1000 Å
(B) 895	(1) 5	—	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3,76 96,4	170 Å
(C) 895	(1) 5	—	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	23,6 71	10-1000 Å
(D) 895	(1) 5	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3,86 96,4	120 Å
(E) 895	(1) 4,7	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	23,2 71	150 Å
(F) 180	(1) 1	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0,77 9,5	100 Å
(G) 180	(1) 1	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	1,55 9	100 Å
(H) 180	(1) 1	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3,09 8	130 Å
(I) 180	(1) 1	—	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	4,6 7	180 Å



<u>Agua, g</u>	<u>Tensoactivo, g</u>	<u>NH₄OH, g</u>	<u>Slano(s)</u>	<u>g</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
(J) 715	(2) 4	8	CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	80	200 Å
(K) 90	(2) 0,35	1	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	7	10-1000 Å
(L) 84	(2) 0,75	1	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	15,5	10-1000 Å
(M) 890	(2) 5	10	C ₄ H ₉ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	4,1 96,4	310 Å
(N) 890	(2) 4,75	10	C ₄ H ₉ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	24,7 71	350 Å
(O) 890	(2) 5	10	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	3,6 96,4	350 Å
(P) 890	(2) 4,7	10	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	21,8 71	10-1000 Å
(Q) 890	(2) 5	10	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	3,86 96,4	270 Å
(R) 890	(2) 5	10	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	23,2 71	300 Å
(S) 890	(2) 5	10	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	3,8 94,6	375 Å
(T) 890	(2) 5	10	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	3,6 94,6	285 Å
(U) 890	(2) 9,8	10	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃ CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	7 91	300 Å



<u>Agua, g</u>	<u>Tensoactivo, g</u>	<u>NH₄OH, g</u>	<u>Silano(s)</u>	<u>g</u>	<u>Tamaño de partícula</u>
(V) 895	(2) 9,7	10	$H_2NCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ $CH_3Si(OCH_3)_3$	14 81	260 Å

(1) Acido dodecylbencenosulfónico

(2) Solución al 50% de cloruro de lauriltrimetilamonio en una mezcla 50:50 de isopropanol y agua.





Ejemplo 4

Quando los silanos, o mezclas de ellos, expuestos a continuación, son utilizados en vez de los de los ejemplos precedentes, en cantidades equivalentes, se obtienen silsesquioxanos o copolímeros de silsesquioxanos compuestos por las unidades indicadas a continuación. Los productos tendrán unos tamaños medios de partícula comprendidos entre 10 y 1000 angstroms.

5

10

15

<u>Silano</u>	<u>Silsesquioxano</u>
(A) $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{ClCH}_2\text{SiO}_{3/2}$
(B) $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}$
(C) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCCH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$
(D) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{SiO}_{3/2}$
(E) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$
(F) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$
(G) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$

Ejemplo 5

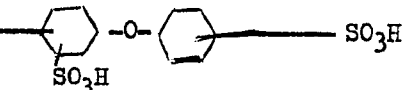
Quando se emplean los tensoactivos o mezclas de tensoactivos siguientes, en los anteriores procedimientos expuestos en los ejemplos precedentes, se obtienen resultados equivalentes.

20

25

- (A) Sulfato ácido de laurilo
- (B) Sulfato ácido de cetilo
- (C) Sulfato ácido de tridecilo
- (D) Sulfato ácido de laurilo-sulfato ácido de laurilo sódico
- (E) Sulfato ácido de tridecilo-sulfato ácido de tridecilo sódico
- (F) Acido octilbencenosulfónico



- (G) Acido tridecibencenofulsónico
(H) Cloruro de lauriltrimetilamonio
(I) Cloruro de dilaurildimetilamonio
(J) Cloruro de cocotrimetilamonio
5 (K) Cloruro de dicocodimetilamonio
(L) Cloruro de cetilbencildimetilamonio
(M) Cloruro de lauriloxibencildimetilamonio
(N) Bromuro de laurilbencildimetilamonio
(O) Bromuro de estearildimetilbencilamonio
10 (P) Hidróxido de lauriltrimetilamonio
(Q) Hidróxido de laurilbencildimetilamonio
(R) $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_3\text{H}$
(S) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiC}_{14}\text{H}_{28}\text{SO}_3\text{H}$
(T) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ —— SO_3H

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en —
los Estados Unidos de América, con fecha 25 de Enero de 1967, ba—
jo el número 611.579, se acoge a los beneficios del artículo 51 —
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención, propia y nueva, que se pre—
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Inven—
ción en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1ª. — Procedimiento para preparar una suspensión coloi—
dal de un silsesquioxano, caracterizado por formar, en una mezcla —
de agua y tensoactivo aniónico o catiónico, una suspensión coloidal
de un silsesquioxano que tiene un tamaño medio de partícula com—



5 prendido entre 10 y 1000 angstroms, y la fórmula unitaria $RSiO_{3/2}$, donde de 5 a 100% de los grupos representados por R son radicales hidrocarburo sustituidos, elegidos de entre radicales halogenohidrocarburo, aminohidrocarburo, mercaptohidrocarburo, hidroxihidrocarburo, epoxihidrocarburo, acrilatohidrocarburo y cianohidrocarburo de 1 a 7 átomos de carbono, y hasta 95% de los grupos representados por R son radicales hidrocarburo monovalentes de 1 a 7 átomos de carbono.

10 2º. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un silano que tiene la fórmula $RSi(OR'')_3$, donde R es según se ha definido en la reivindicación 1, y R'' es un miembro elegido de entre los grupos consistentes en átomo de hidrógeno, grupos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y grupos $\begin{matrix} O \\ || \\ -CCH_3, \end{matrix}$ $\begin{matrix} O \\ || \\ -CC_2H_5, \end{matrix}$ $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2OCH_3$ y $-CH_2CH_2OC_2H_5$, es
15 añadido a la mezcla de agua y tensoactivo, con agitación, bajo condiciones ácidas o básicas, siendo la cantidad de silano añadido menor que aproximadamente 10% en peso de los pesos combinados de silano, agua y tensoactivo.

20 3º. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un silano que tiene la fórmula $RSi(OR'')_3$, donde R es según se ha definido en la reivindicación 1, y R'' es un miembro elegido de entre los grupos consistentes en átomo de hidrógeno, grupos alcohol que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y grupos $\begin{matrix} O \\ || \\ -CCH_3, \end{matrix}$ $\begin{matrix} O \\ || \\ -CC_2H_5, \end{matrix}$ $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH_2OCH_3$ y $-CH_2CH_2OC_2H_5$, es
25 añadido a una mezcla de agua y tensoactivo aniónico o catiónico, con agitación, bajo condiciones ácidas o básicas, siendo la velocidad de adición menor que 10 moles de silano por litro por hora.

4º. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque R se elige del grupo consistente en los -



radicales 3,3,3-trifluoropropilo, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3-$ y $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$.

5 5º. - Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, ca
racterizado porque, en el silano, hasta 95% de los radicales R —
son radicales hidrocarburo, y al menos 5% de los radicales R son
radicales hidrocarburo sustituidos.

10 6º. - Procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 1 a 5, caracterizado porque hasta 95% de los radicales
R son elegidos del grupo consistente en radicales metilo y fenilo,
y al menos 5% de los radicales R son elegidos del grupo consisten
te en radicales 3,3,3-trifluoropropilo, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3-$ y $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$
 $(\text{CH}_2)_3-$.

7º. - Procedimiento para preparar una suspensión co-
loidal de un silsesquioxano.

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

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid,

13 SEP 1969

P.A.

Alfredo de Elzaburu
Por Poder