

P.- 45.041

380562

PRL/GHK

Int. Cl.:	"OP 10" B28c

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	_____
SUBCLASE	_____



para solicitar **CERTIFICADO DE ADICION** por **años**

a nombre de **LAPORTE INDUSTRIES LIMITED**

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Hanover House, 14 Hanover Square, Londres, Inglaterra

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 344.922, expedida el 4 de Noviembre de 1.968, por: "Procedimiento para sintetizar una arcilla tipo mineral" (Clase Internacional B28c)

8.7.70

BAD ORIGINAL

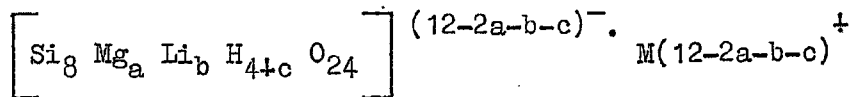
330562

389502



En la patente belga nº 703.698 se describen silicatos sintéticos que tienen una estructura similar a la de minerales de arcilla del tipo de la esmectita, y que tienen la fórmula estructural general:

5



donde M es un catión sodio o litio, o un equivalente de un catión orgánico; y los valores de a, b y c son tales que bien $a < 6$; $b > 0$; $c > 0$; $b^+c < 2$; y $\frac{+}{-} (a^+b^+c-6) < 2$; o $a < 6$; $b=0$; $\frac{+}{-}c < 2$; y $\frac{+}{-} (a^+c-6) < 2$.

10

Los silicatos sintéticos allí descritos se distinguen de la hectorita natural, y de los silicatos sintéticos preparados por otros procedimientos para sintetizar productos que tengan estructura similar a la de los minerales de arcilla del tipo de la esmectita, en que cuando M es un catión sodio o litio los productos tienen una capacidad de intercambio de cationes de aproximadamente 50 a 120 meq/100 g, y un valor del límite elástico Bingham de aproximadamente 40 a 250 dinas/cm², en forma de dispersión al 2% en agua del grifo.

15

20

Las relaciones entre a, b y c antes citadas significan que, en todos los casos, el número de iones magnesio por celda unitaria del cristal es menor que seis, y el número total de iones octaédricos no difiere de seis en más de dos. Si hay litio presente, el número total de iones hidrógeno, incluyendo los que normalmente se supone que están presentes como hidroxilo, es mayor que o igual a cuatro, y el número total de iones octaédricos distintos del magnesio, es menor que dos. Si el litio está ausente,

25

30



el número total de iones hidrógeno puede no diferir de -
cuatro en más de dos.

5 Preferiblemente, si b tiene un valor mayor que
0, está comprendido entonces entre aproximadamente 0,6 y
1,05. Cuando b es 0, es deseable que a tenga un valor de
4,5 a 5,9, preferiblemente de 5,0 a 5,8.

10 Son ejemplos de minerales tipo arcilla de aque-
lla invención aquellos en que el sodio es el catión M , y a
es 5,29, b es 0,47 y c es 0,49; o a es 5,03, b es 0,63 y
 c es 0,78; o a es 5,09, b es 0 y c es 1,38; o a es 5,38,
 b es 0 y c es 0,78.

15 Estos nuevos silicatos sintéticos, en los que M
es sodio o litio, se obtienen por coprecipitación de una
solución acuosa que se mantiene siempre a pH de 8 a 12,5,
y que contiene un compuesto de sodio, una sal de magnesio
soluble en agua, un material que suministre silicio, por
ejemplo un silicato, y opcionalmente una sal de litio, ca-
da uno en la cantidad calculada para dar los valores re-
queridos de a y c , y luego, sin secar antes este copreci-
20 pitado, calentándole a una temperatura máxima menor de -
370°C y con una presión de al menos 7 kg/cm², de manera
que haya una fase líquida presente durante un cierto pe-
riodo de tiempo, generalmente de 1 a 8 horas, para provo-
car el crecimiento de cristales. Las fases sólida y acuo-
25 sa resultantes pueden ser separadas después, y el producto
puede ser secado. Antes o después de secar, el catión so-
dio puede ser reemplazado por litio.

30 Si estos silicatos sintéticos, que se denominan
en lo sucesivo arcillas sintéticas, en los que M es sodio
o litio, son dispersados en agua del grifo normal, por -

370562



~~370562~~

ejemplo a una concentración de sólidos de 2% o más, se obtiene un gel. Para muchos fines es deseable que las arcillas sean capaces de ser formuladas como soles que puedan ser subsiguientemente convertidos en geles. Por tanto, también se describe en aquella memoria cómo los silicatos sintéticos podían ser formulados en una composición con hasta 25% (basado en el peso de la arcilla) de uno o más peptizadores. La inclusión de un peptizador de esta forma promueve la formación de un sol, y generalmente es posible obtener soles que son bastante estables, con tal de que contengan menos de aproximadamente 5% de las arcillas. Sin embargo, si los soles contienen más de esto, generalmente son insuficientemente estables, con el resultado de que se convierten en geles por reposo.

Ha sido el objeto de la presente invención mejorar la estabilidad de estos soles, y en particular proporcionar soles de estabilidad mejorada, que contienen más de 6% de la arcilla sintética.

En general, sería de esperar que la inclusión de cationes en soles los haría menos estables, y por tanto más susceptibles de convertirse en geles o de flocular. Sin embargo, se ha hallado, sorprendentemente, que se pueden estabilizar los soles por inclusión de determinados cationes en determinadas cantidades.

Según la invención se formula una composición que comprende: (1) una arcilla sintética que tiene la fórmula estructural antes dada, donde M es sodio o litio, y a, b y c son según se han definido antes, y que tiene una capacidad de intercambio de cationes de aproximadamente 50 a 120 meq/100 g, y un valor del límite elástico Bingham

380562

480528

23



de aproximadamente 40 a 250 dinas/cm², en forma de dispersión al 2% en agua del grifo (es decir, que tiene una dureza de 140 ppm), en ausencia de peptizador, (2) de 3 a 25%, basado en el peso de la arcilla, de uno o más peptizadores, y (3) de 0,02 a 0,8 miliequivalentes por gramo de arcilla (meq/g) de un catión soluble en agua, para el que la relación Z/r^2 sea mayor que $2,0 \times 10^{16}$, medida como carga unitaria/cm². En esta definición, "Z" es la valencia del catión, mientras que "r" es su radio, siendo el valor calculado según Pauling, "Nature of the Chemical Bond" (Naturaleza del enlace químico), Cornell Univ. Press.

La tabla siguiente ilustra en la primera sección cationes adecuados, y en la segunda sección cationes inadecuados. "Eficacia" significa que el catión promueve una estabilidad útil del sol a un contenido de sólidos del 10%.

Catión	$Z/r^2 (x 10^{-16})$	"Eficacia"
H ⁺	Muy grande	Si
Li ⁺	2,8	Si
Mg ²⁺	4,8	Si
Ca ²⁺	2,04	Si
Cu ²⁺	3,85	Si
Zn ²⁺	3,6	Si
Al ³⁺	12	Si
NH ₄ ⁺	0,50	No
Na ⁺	1,1	No
K ⁺	0,56	No
Cs ⁺	0,35	No
Sr ²⁺	1,6	No
Ba ²⁺	1,1	No

20.11.74



330562

Así, entre los cationes adecuados para ser usados en la invención se incluyen el H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} .

5 Esta composición puede contener o estar sustancialmente exenta de agua. Así, se puede obtener una mezcla seca de arcilla, peptizador y sal del catión requerido, o estos tres ingredientes pueden ser combinados inicialmente en presencia de agua. Las composiciones acuosas pueden ser soles, que tienen generalmente un contenido de
10 sólidos menor del 15% en peso, o pueden ser más concentradas, siendo capaces de ser diluidas hasta formar soles que pueden fluir.

El esfuerzo de cizalla extrapolado (ECE) da una indicación de las propiedades reológicas de una composición
15 acuosa de arcilla.

Quando una composición acuosa es un sol con propiedades de flujo newtoniano, la curva de flujo es casi una línea recta que parte del origen. Cuando es un sol de propiedades pseudoplásticas, su curva de flujo es inicialmente una curva que parte del origen y es convexa respecto
20 al eje de esfuerzos de cizalla, y se convierte en línea recta para altos esfuerzos de cizalla. La curva de flujo de un gel parte de algún punto distinto del origen, situado en el eje de esfuerzos de cizalla, e inicialmente es curva, pero se hace recta, de nuevo, para altos esfuerzos
25 de cizalla. El ECE es la intersección, con el eje de esfuerzos de cizalla, de la extrapolación de la porción rectilínea de la curva.

Se ha hallado empíricamente que por encima de valores ECE de 600 dinas/cm^2 las composiciones no fluyen
30

330562



fácilmente, y se ha usado este valor para distinguir los
sols de los geles. Por debajo de valores ECE de 600, las
dispersiones fluyen bajo esfuerzos pequeños, por ejemplo
de una botella invertida. Se recalca que al fluir estos -
5 sistemas no hay un valor genuino del límite elástico, --
aunque haya un valor ECE medido.

El catión deseado puede ser incluido en la com-
posición como ingrediente separado, y esto es generalmen-
te preferido, ya que facilita el control de la cantidad de
10 catión añadido. Sin embargo, todo o parte de él puede ser
incluido con uno de los demás ingredientes de la composi-
ción o sol. Por ejemplo, se puede usar un peptizador que
sea una sal cálcica soluble en agua, pero si todo el pep-
tizador está formado por tal sal se hallará que la cantidad
15 de calcio está fuera del intervalo tolerado, y, así, solo
una proporción de la cantidad total de peptizador requeri-
da puede ser una sal cálcica. En algunos casos se puede -
introducir en la propia arcilla sintética parte de o todo
el catión deseado, por ejemplo estando en ella como impu-
20 reza procedente de la síntesis de la arcilla. Lo único -
que importa es que la cantidad total de los cationes defi-
nidos, en el sol final, caiga dentro del intervalo especi-
ficado.

Se puede usar una mezcla de cationes, con tal -
25 de que su cantidad total caiga dentro de un intervalo sa-
tisfactorio.

Si en el sol hay presente menos de 0,02 meq/g -
del catión o cationes, se obtiene poca o ninguna estabili-
zación del sol. Si hay presente más de 0,8 meq/g, de nue-
30 vo se consigue poca o ninguna estabilización, y, además de

380562



convertirse en algo más parecido a un gel, puede haber tendencia a que tenga lugar una floculación. Generalmente se prefiere que haya al menos 0,04, o preferiblemente 0,06 meq/g, de catión, y un límite superior adecuado es a menudo -
5 0,5 meq/g. La cantidad óptima depende del catión concreto que se esté usando. Para el Ca^{++} el óptimo está entre -
0,02 y 0,16, obteniéndose generalmente los resultados más satisfactorios a de 0,06 a 0,1 meq/g. Para el Mg^{++} el óptimo es generalmente de 0,1 a 0,4 meq/g. Para el Cu^{++} , el
10 óptimo es de 0,1 a 0,5 meq/g, generalmente de 0,1 a 0,4 -
meq/g. Para el Zn^{++} , el óptimo es de 0,1 a 0,4 meq/g. Para el Al^{+++} es de 0,02 a 0,1 meq/g. Para el H^+ es de 0,1 a 0,3 meq/g. Para el Li^+ es de 0,2 a 0,3 meq/g.

Dado que el calcio puede ser usado en cantidades tan pequeñas como 0,02 meq/g, se deduce que es posible
15 obtener soles estabilizados dispersando el silicato y el peptizador en agua del grifo extremadamente dura, sin hacer más adición de catión. Sin embargo, para obtener los mejores resultados con el calcio, usualmente es necesario
20 añadir más calcio, para llevar la cantidad hasta 0,06, o preferiblemente incluso 0,08 meq/g.

El calcio, de hecho, no es uno de los mejores -
cationes a usar en la invención, particularmente a causa de su tendencia a inducir floculación. Sin embargo, sí -
25 tiene la ventaja de que un sol estabilizado con calcio es más estable frente a la ebullición que los soles estabilizados con los otros cationes que se pueden usar en la invención.

Los cationes más satisfactorios son Mg^{2+} y Cu^{2+} ,
30 ya que parecen capaces de dar los soles más estables. Tam

380562



bién es satisfactorio el Zn^{2+} . El Cu^{2+} da soles que, ópticamente, parecen ser particularmente transparentes.

Para introducir el catión requerido en el sol - se puede emplear cualquier compuesto soluble en agua adecuado. Son ejemplos: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, HCl ap.; pero, desde luego, se puede usar amplia variedad de compuestos solubles en agua, incluyendo compuestos similares a los antes relacionados, pero que tienen diferentes grados de hidratación.

Como peptizador se puede usar cualquier compuesto adecuado que quepa en el significado normalmente aceptado del término; véase "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química coloidal de la arcilla), H. van Olphen, Interscience, N.Y., 1963, págs. 109 y siguientes. Son ejemplos las sales solubles en agua que tienen aniones polivalentes, especialmente aniones polivalentes capaces de formar complejo o sales insolubles con el magnesio. Para que las sales sean solubles en agua han de ser generalmente sales de metal alcalino, y preferiblemente son usualmente sales sódicas. Los aniones son preferiblemente polifosfatos. El pirofosfato tetrasódico (Tetron) es un material preferido, siendo otros el hexametáfosfato sódico, tal como el producto vendido bajo la marca registrada "Calgon", y tripolifosfato sódico. Los peptizadores pueden ser también materiales orgánicos, pero en general estos tienden a tener un peso molecular que es más bien demasiado alto para que se obtengan resultados óptimos.

La cantidad de peptizador empleado puede ser de

8.7.70

380562



3 a 25% (basado en el peso de la arcilla), convenientemente de 3 a 15%, deseablemente de 5 a 10%, preferiblemente de 6 a 8%. Estas cantidades son especialmente adecuadas cuando el peptizador es pirofosfato tetrasódico.

5 Los soles acuosos estabilizados se preparan añadiendo a agua una de las arcillas sintéticas especificadas, preferiblemente en cantidad de 5 a 15%, y más preferiblemente de 6 a 12%, en presencia del peptizador y del catión deseado, en las cantidades deseadas. Este método puede ser efectuado, por ejemplo, mezclando la arcilla en agua que ya contiene el peptizador y catión, diluyendo un gel o pasta que ya contiene la arcilla, peptizador y catión, o mezclando en una sola operación el silicato, peptizador y compuesto productor del catión, con agua. El silicato, peptizador y compuesto productor de catión pueden haber sido premezclados en una etapa de mezcla en seco. Otro método es mezclar la arcilla y el peptizador, y añadir esta mezcla a agua que contiene el catión deseado.

15 El contenido total de sólidos del sol (arcilla sintética, compuesto productor de catión y peptizador) puede ser de hasta 20%, pero normalmente se emplea de 5 a 12%, convenientemente de 8 a 10%.

20 Los soles estabilizados tienen un cierto número de aplicaciones comerciales. Así, pueden ser usados en medios de pintura de emulsión, por ejemplo en emulsiones acuosas de copolímeros de acetato de vinilo. Debido a la inclusión del catión, los soles pueden ser incorporados más fácilmente en la pintura de emulsión, pero el comportamiento de gelificación de la arcilla en la pintura no es afectado perjudicialmente. Tras adición del sol, la pintura



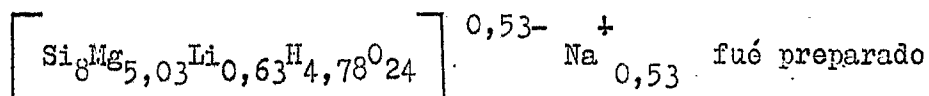
ra gelifica. Esto parece ser porque los otros materiales que están necesariamente presentes en la pintura, tales como la emulsión de copolímero y el pigmento, contrarrestan el efecto de peptización del peptizador, al mezclar el sol con ellos.

Otro uso de los soles estabilizados es como agente para la coacervación controlada de látex de caucho. Tiene ventajas sustanciales sobre el material normalmente usado para este fin, concretamente el silicofluoruro sódico, ya que su acción es independiente de la temperatura, y no es tóxico ni corrosivo.

Los siguientes son algunos ejemplos de la invención. En cada uno de ellos, la estabilidad del sol fué determinada midiendo el ECE en dinas/cm², a diversos tiempos tras la formación de la composición acuosa inicial. En la mayoría de los casos puede considerarse que hay un sol presente cuando el valor ECE es menor de aproximadamente 600. En todos los casos se usó agua destilada, excepto cuando se especifica otra cosa.

Ejemplo 1

Un silicato sintético que tenía la fórmula



por el método del ejemplo 2 de la patente belga nº 703.698, y en su preparación fué lavado hasta estar sustancialmente exento de sales solubles. En esta arcilla, a = 0,53, b = 0,63 y c = 0,78, haciendo referencia a la fórmula estructural antes dada. Fué mezclado en seco con 6% en peso de pirofosfato tetrasódico, y la mezcla en seco fué añadida

380562



a agua destilada en la que se habían disuelto cantidades variables de diversos materiales productores de cationes. Los materiales, todos de calidad reactiva de laboratorio, fueron $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Cs_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, HCl . En cada caso, la concentración total de sólidos de la mezcla resultante fué 10% en peso. La mezcla fué formada a temperatura ambiente, y sometida a agitación a alta velocidad, durante 15 min. Se dejó reposar el producto resultante hasta 72 horas o más. - Las propiedades de las composiciones resultantes fueron determinadas, y se exponen en la tabla 1.

Tabla 1

Catión añadido	Cantidad, meq/g	ECE 1 hora, dinas/cm ²	ECE 24 horas, dinas/cm ²	ECE 72 horas, dinas/cm ²
-	0	480	1515	1770
Ca^{2+}	0,02	316	1194	1566
Ca^{2+}	0,04	278	606	1187
Ca^{2+}	0,08	189	265	631
Ca^{2+}	0,16	259	441	676
H^+	0,1	380	1200	-
H^+	0,2	400	600	-
H^+	0,3	420	400	-
Li^+	0,1	400	1400	-
Li^+	0,5	100	320	-
Li^+	0,8	230	400	-
Mg^{++}	0,05	350	1300	-
Mg^{++}	0,16	200	380	-



Tabla 1 continuación

	Catión añadido	Cantidad, meq/g	ECE 1 hora, dinas/cm ²	ECE 24 horas, dinas/cm ²	ECE 72 horas, dinas/cm ²
5	Mg ⁺⁺	0,32	150	170	-
	Mg ⁺⁺	0,5	450	1100	-
	Cu ²⁺	0,05	350	-	1500
	Cu ⁺⁺	0,2	200	-	750
	Cu ⁺⁺	0,32	170	-	200
10	Cu ⁺⁺	0,5	250	-	200
	Zn ⁺⁺	0,04	550	1300	-
	Zn ⁺⁺	0,08	400	1120	-
	Zn ⁺⁺	0,16	280	1050	-
	Zn ⁺⁺	0,32	-	620	1000
15	Al ⁺⁺⁺	0,02	500	1250	-
	Al ⁺⁺⁺	0,04	390	1200	-
	Al ⁺⁺⁺	0,08	400	450	-
	NH ₄ ⁺	0,02	700	1400	-
	NH ₄ ⁺	0,16	750	1300	-
20	Na ⁺	0,1	650	1400	-
	Na ⁺	0,32	780	1450	-
	K ⁺	0,08	760	1300	-
	K ⁺	0,32	1100	1350	-
	Ca ⁺	0,02	850	1400	-
25	Ca ⁺	0,16	1000	1450	-
	Sr ⁺⁺	0,04	620	1100	-
	Sr ⁺⁺	0,08	1100	1480	-
	Ba ⁺⁺	0,04	900	1500	-
	Ba ⁺⁺	0,16	1050	1450	-
30					

380562

23



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 10 de Junio de 1.969, bajo el Nº 29216/69, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

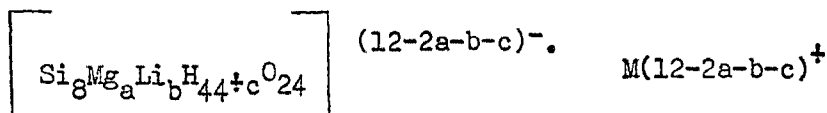
Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

15

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal número 344.922, expedida el 4 de Noviembre de 1968 por "Procedimiento para sintetizar una arcilla tipo mineral", caracterizadas porque dicho procedimiento comprende combinar (1) un silicato sintético que tiene una estructura similar a la de los minerales arcillosos del tipo de la esmeclita y que tiene la fórmula estructural general:

20

25



20.11.74

380562



23 NOV. 1974

5 en la que M es un catión de sodio o de litio y los valores de a, b y c son tales que $a < 6$; $b > 0$; $c > 0$; y $b+c < 2$; $\frac{1}{2}(a+b+c-6) < 2$; ó $a < 6$; $b=0$ $\frac{1}{2}c < 2$; y $\frac{1}{2}(a+c-6) < 2$, y una capacidad de intercambio de cationes de aproximadamente 50 a 120 m.e./100 g. y un valor del límite elástico, según Bingham de desde aproximadamente 40 a 250 dinas/cm² como una dispersión al 2% en agua corriente con (2) 3 a 25% en peso de sólidos, de uno o más peptizadores y (3) desde 0,02 a 0,8 m.e./gr. del silicato de uno o más cationes para los que la relación Z/r^2 es mayor que $2,0 \times 10^{16}$ donde Z es la valencia y r el radio del catión.

10 2.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales la cantidad de catión o cationes es de desde 0,04 a 0,8 m.e./gr.

15 3.- Mejoras según la reivindicación 1 o la 2, según las cuales el catión o cationes se eligen de entre Ca^{++} , Cu^{++} , Mg^{++} y Zn^{++} .

20 4.- Mejoras según la reivindicación 3, según las cuales el contenido de Ca^{++} es de 0,04 a 0,1 m.e./g o el contenido de Cu^{++} , Zn^{++} ó Mg^{++} es de 0,1 a 0,4 m.e./g.

5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales, la composición contiene desde 5 a 10% en peso de sólidos, del peptizador o peptizadores.

25 6.- Mejoras según una cualquiera de las reivin-

20.11.74

Ag

320562

23

NOV.



dicaciones precedentes, según las cuales el peptizador es una sal de un metal alcalino que tiene aniones polivalentes.

5 7.- Mejoras según la reivindicación 6, según las cuales la sal es un polifosfato sódico.

8.- Mejoras según la reivindicación 7, según las cuales el fosfato es pirofosfato tetrasódico.

10 9.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales se incluye agua en cantidad suficiente, junto con el silicato sintético, el peptizador y el catión, para formar un sol que tiene un contenido de sólidos de desde 6% a 12% en peso.

15 10.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, según las cuales la combinación se conduce en presencia de agua.

11.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 344.922, expedida el 4 de Noviembre de 1.968, por: "Procedimiento para sintetizar una arcilla tipo mineral".

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

25

20.11.74

Rg

380562



23 NOV. 1974

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

Madrid,

23 NOV. 1974

5

P.A.

Alberjo de Eizaburu

Por Poder

- 19 -

20.11.74

MTP/.