



O.G. 27.463 / mc.

PATENTE DE INVENCION 417347.

Int. Cl. C04B

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE COMPREN
DE UNA FORMA ALTAMENTE REACTIVA, ALTAMENTE AMORFA Y ANHIDRA
DE OXIDO DE SILICIO".

- - - - -

Solicitante: La corporación del Estado de California, THE RE
GENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA, domici--
liada en 2200 University Avenue - BERKELEY, Ca-
lifornia (U.S.A.).

- - - - -

Inventor: D. POVINDAR KUMAR MEHTA, Profesor, Ciudadano de
la India.

- - - - -

- 2 417347



Esta invención se refiere a una nueva composición de materia que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa, y anhídrica de óxido de silicio (sílice); a un método para su preparación y a nuevas composiciones de cemento preparadas a partir de tal sílice.

Ciertos materiales orgánicos agrícolas presentan un contenido elevado de sílice biogénica, es decir, sílice que se encuentra dentro de la estructura celular. -- Principalmente, las cáscaras del arroz, las cañas del --
10. arroz, el equiseto, (una hierba común popularmente conocida por cola de caballo) y ciertas hojas de palma, particularmente la palma palmira, tienen cantidades variables de sílice en su estructura celular. Además, es sabido que --
15. ciertos tallos de bambú contienen cantidades relativamente grandes de sílice y la paja del trigo contiene del 2 - al 3% de sílice en su estructura celular. Por ejemplo, la mayor parte de las cáscaras de arroz contienen generalmente un 20% aproximadamente de sílice mientras que la paja - del arroz puede tener aproximadamente 18 1/2% de sílice. -
20. Es sabido que ciertas hierbas de cola de caballo de California tienen aproximadamente del 20 al 25% de sílice.

La eliminación de las cáscaras y paja de arroz -- se ha convertido en un problema importante de la industria dedicada al cultivo del arroz ya que las mismas, al parecer, sólo pueden ser eliminadas mediante su combustión o --
25. enterrándolas. Los vertederos para enterrar el material -- son cada vez más escasos en estos últimos años y la incineración de las cáscaras y paja que contienen sílice al aire libre crea generalmente contaminantes atmosféricos indeseables.
30.



Es ya sabido, desde luego, que la sílice, junto con los óxidos cálcicos, es un componente del cemento -- portland, que se presenta principalmente como silicatos - de calcio complejos. Sin embargo, la sílice producida por medio de la incineración de materiales agrícolas orgánicos que contienen sílice sólo puede ser usada como componente del cemento para sustituir a la arena o a los esquistos, -
5.
10. porque la incineración de las cáscaras conduce inevitablemente a la producción de sílice en formas cristalinas que contienen ceniza.

El diagrama de constitución del dióxido de silicio indica que tiene lugar una transición desde la forma - amorfa, no cristalina del material a las formas cristali-- nas conocida por tridimita y cristobalita a temperaturas - muy elevadas cuando se halla la sílice en estado puro. Así
15. pues, con la sílice pura en la forma amorfa, es teóricamen-- te necesario elevar las temperaturas por encima de los -- 1.093°C para efectuar la transformación. Sin embargo, la - incineración de las cáscaras del arroz, incluso a tempera--
20. turas sustancialmente por debajo de los 1.093°C, ha condu-- cido siempre a la formación de variedades cristalinas de - sílice, porque la temperatura de transición de amorfa a -- cristalina es reducida sustancialmente por la presencia -- de otros componentes de las cáscaras del arroz originales.

Los intentos anteriores para usar la sílice cris-- talina como componente activo del cemento portland han com-- prendido siempre el tratamiento térmico de las mezclas de piedra caliza y esquistos sílices o arcillas a temperaturas superiores a los 1.426°C. Se puede alcanzar también el mis--
25. mo objetivo mediante la aplicación de energía mecánica. Ex--
30.

417347 - 4 -



5. experimentalmente, se ha comprobado que el molido por frotamiento del cuarzo cristalino puede activar la sílice rompiendo los enlaces químicos de la superficie. Además del molido por frotamiento, las mezclas de arena-cal molidas por vibración que son trituradas por frotamiento, han demostrado haber adquirido propiedades de enlace, y de este modo las mezclas de cal-arena tratadas han sido usadas como cementos hidráulicos.

10. Estos procesos exceptuando el proceso comercial consistente en calentar un material en bruto síliceo con piedra caliza, parecen ser comercialmente poco atractivos a causa de la excesiva energía mecánica necesaria en los procesos de trituración por vibración y de molido por frotamiento.

15. Un objeto de esta invención consiste en proporcionar un nuevo material de sílice amorfa preparado a partir de un producto agrícola orgánico que contiene sílice.

Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar una forma altamente reactiva de óxido de silicio.

20. Otro objeto más de esta invención es proporcionar un proceso para la eliminación de los materiales residuales agrícolas orgánicos que tienen un contenido de sílice inicial relativamente alto.

25. Otro objeto más de esta invención es proporcionar nuevas composiciones de cemento hidráulico.

30. Otro objeto más de esta invención es proporcionar composiciones de cemento hidráulico preparadas a partir de sílice amorfa derivada de desperdicios orgánicos, cemento que puede tener una resistencia elevada y características de resistencia a los ácidos, y cuyo color puede estar com--



prendido entre el blanco y el negro.

- Los objetos mencionados anteriormente y otros objetos de esta invención son conseguidos en parte proporcionando como nueva composición de materia, un material --
5. altamente reactivo, altamente amorfo y anhídrido derivado de una materia agrícola orgánica, materia agrícola que tiene un contenido de sílice inicial elevado de hasta el 28% -- aproximadamente, comprendiendo esta nueva composición del 49 al 98% aproximadamente de sílice, siendo el resto principalmente carbono residual y constituyentes inorgánicos
10. no volátiles del material vegetal orgánico. El carbono residual puede ser eliminado generalmente mediante un calentamiento prolongado para dar una composición que contiene del 0,3 aproximadamente a no más del 2% de carbono residual (determinado por pérdida mediante su combustión) y -
15. del 1 al 5% aproximadamente de pequeñas impurezas no volátiles, distintas del CaO.

- Una forma de realización preferida de la invención comprende la composición antes citada en la que el contenido de sílice del material está comprendido entre el 75
20. y el 98% aproximadamente. Es preciso resaltar que la nueva composición de sílice de esta invención está caracterizada porque conserva la configuración de estructura celular básica del material orgánico del que se deriva, y generalmente está caracterizada por tener un área superficial elevada de más de 10 metros cuadrados por gramo. Según una forma de realización de la invención, se supone que una nueva --
25. composición de sílice de esta invención, después de su preparación inicial, contiene aproximadamente 2% de carbono -
30. (determinado por pérdida en los ensayos de combustión) que



se encuentra, al parecer, ocluido dentro de la estructura de sílice amorfa del material o completamente revestido con sílice amorfa de manera que su retirada por procesos térmicos resulta difícil, si no imposible, sin más tratamiento físico.

5.

Como se ha indicado más arriba, la nueva composición de sílice de esta invención contiene a menudo pequeñas impurezas que son principalmente el residuo inorgánico no volátil del material orgánico a partir del cual ha sido preparada. Principalmente, se ha descubierto que aparte de cantidades muy pequeñas de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 y ciertos elementos de trazas presentes en todos los materiales orgánicos naturales, el material silíceo de esta invención puede contener del 1 al 2% aproximadamente de óxido potásico (K_2O), hasta el 1,5% aproximadamente de SO_3 , y Na_2O así como CaO .

10.

15.

Debido al modo de preparación de los materiales, el mismo es en general completamente anhidro y conserva una configuración de la estructura celular básica del material orgánico a partir del cual se ha derivado. Dependiendo de las temperaturas a las que es sometido, el material puede ser producido con áreas superficiales superiores a 10 metros cuadrados por gramo, y a menudo de más de 100 metros cuadrados por gramo.

20.

25.

Otros objetos más de esta invención son realizados por un proceso para la incineración de un material agrícola orgánico que tiene un contenido de sílice inicial de hasta el 28% aproximadamente, proceso que comprende el calentamiento del material orgánico que contiene sílice a temperaturas no superiores a los $676^{\circ}C$ aproximadamente durante períodos -

30.



- de tiempo de hasta 66 horas aproximadamente. En la práctica, resulta a veces deseable calentar en primer lugar los materiales que contiene sílice tales como las cáscaras de arroz a 204°C aproximadamente, temperatura a la que se desprende gas carbonoso en forma de humos odoríferos densos acompañado por una reacción exotérmica que hace que se eleven gradualmente las temperaturas a 482°C aproximadamente. La elevación de la temperatura después de completar la reacción exotérmica en una atmósfera oxidante, durante períodos de tiempo de --
5. hasta 66 horas aproximadamente dependiendo de la temperatura, puede conducir a un producto que es todavía altamente amorfo y sin embargo contiene solamente pequeñas cantidades de carbono residual.

- Otros objetos más de esta invención son realizados --
15. por una nueva composición de cemento hidráulico de esta invención que comprende de 5 a 50% en peso de cal viva o cal hidratada, y de 90 a 50% en peso de la nueva sílice de esta invención.

- Otro aspecto de esta invención consiste en un cemento
20. hidráulico mejorado que comprende, en forma anhidra, de 5 a 50% en peso aproximadamente de un cemento portland, y de 50 a 95% en peso aproximadamente de sílice bajo la forma del -- nuevo material de sílice de esta invención.

- El cemento portland al que se ha hecho referencia es
25. cualquier cemento portland que tenga de 60 a 69% en peso -- aproximadamente de óxido cálcico combinado y sin combinar.

- Una forma de realización preferida de este aspecto --
- de la invención comprende un cemento hidráulico que tiene de 20 a 30% en peso aproximadamente de cemento portland y de 80
30. a 70% aproximadamente de la nueva composición de sílice des--



crita anteriormente. Según se ha podido comprobar se consiguen excelentes cementos de alta resistencia a partir de estas composiciones.

5. Los diversos aspectos de la presente invención serán ilustrados de una forma más completa con referencia a los siguientes ejemplos en los que los porcentajes están expresados en peso a menos que se especifique lo contrario.

EJEMPLO 1

10. Se calentó una muestra de cáscaras de arroz procedentes de la zona de Sacramento, California (aproximadamente 50-100 gramos) en un horno eléctrico. Se dispuso la muestra en el horno frío y se elevó la temperatura gradualmente a 148°C aproximadamente, temperatura, a la que la muestra comenzó a volverse de un color marrón oscuro. Al aumentar la
15. temperatura por encima de los 148°C, comenzaron a desprenderse gases carbonosos y los humos se volvieron muy densos y colorosos a 204°C aproximadamente. Sin aumentar la energía eléctrica del horno, se elevó la temperatura de la muestra gradualmente a 482°C aproximadamente, según se comprobó por
20. medio de un termopar de "cromel y alumel"; indicando que el proceso de destilación o carbonización era exotérmico. Cuando se estabilizó la temperatura, se retiraron las muestras del material y fueron sometidas a otro tratamiento y ensayo. El material de ceniza retirado en este punto era negro, altamente amorfo, tenía una superficie específica muy alta y
25. perdió 45-50% de su peso mediante la combustión (materia carbonizada).

EJEMPLO 2

30. Una pequeña porción del material del Ejemplo 1 (antes de llevar a cabo la pérdida en el ensayo de incineración)



fue calentada durante 48 horas a temperaturas comprendidas entre 482°C y 509°C. Al final de este tiempo, la ceniza -- negra se había vuelto gris, pero seguía mostrando una estructura de esqueleto porosa con área superficial elevada y era altamente amorfa.

5.

EJEMPLO 3

Se calentó otra porción del material negro producido a 482°C aproximadamente en el ejemplo 1, por espacio de una hora aproximadamente, a una temperatura comprendida entre 565°C y 593°C, bajo condiciones oxidantes. Nuevamente, la ceniza negra se volvió gris, pero conservó el carácter de área superficial elevada, altamente amorfo, de la ceniza negra original. Incluso después del calentamiento a unos 676°C, la ceniza gris conservó su carácter no cristalino. Sin embargo, el calentamiento prolongado por encima de esta temperatura hizo que se convirtiera el material (al menos en parte) primeramente en la forma de cristobalita y luego en las formas de tridimita de la sílice cristalina.

10.

15.

El examen al microscopio de los productos de los ejemplos 1-3 producidos a 676°C y por debajo de dicha temperatura mostró la completa extinción bajo nicoles cruzados, indicando la ausencia completa de material cristalino. Exhibió también la estructura de esqueleto porosa de la sílice de esta invención así como un área superficial muy elevada. La ceniza de sílice era también suave al tacto y se desintegraba en partículas finas al molerla ligeramente.

20.

25.

EJEMPLO 4

Se mezclaron porciones de la ceniza de sílice amorfa de esta invención preparada a 676°C y a temperatura inferior como en los ejemplos 1-3, a temperatura ambiente en

30.



417347

- un mortero dotado de su mano con 20% en peso de cal viva -- (CaO). Se demostró la reactividad de la sílice por el hecho de que tanto el análisis químico como la difracción por rayos X pusieron de manifiesto una completa reacción entre la cal y la sílice, un resultado que no puede ser alcanzado con la sílice natural, ni con la ceniza de cáscaras de arroz -- preparada por los procesos de incineración existentes.
- 5.

EJEMPLOS 5-13

- Se machacaron cantidades individuales de cáscaras - de arroz, paja de arroz y hierba de cola de caballo (equise- to) hasta pasar a través del tamiz de malla de 6,35 mm., se trataron individualmente en un horno eléctrico por calenta- miento a 204°C aproximadamente para iniciar la reacción de - destilación o carbonización exotérmica descrita anteriormen- te en el Ejemplo 1.
- 10.
- 15.

- Una vez que la reacción exotérmica era esencialmen- te completa, se retiraron las muestras para su análisis y en- sayo. El resto fue sometido a una atmósfera oxidante durante media hora a 537°C, momento en el cual se retiró una segunda muestra y el resto del material fue calentado en la atmósfe- ra oxidante durante 1 1/2 horas más entre 565 y 593°C.
- 20.

- En la Tabla que sigue (Tabla I), los Ejemplos 5-8 representan respectivamente los resultados de ensayo obteni- dos por la incineración de las cáscaras del arroz al final de la reacción exotérmica (ejemplo 5), después de 1/2 hora a -- 537°C (ejemplo 6) y después de 1 1/2 horas más a 565-593°C -- (ejemplo 7). De un modo similar los ejemplos 8-10 representan las tres muestras preparadas por el mismo proceso a partir de paja de arroz molida, mientras que los ejemplos 11-13 son los preparados a partir de hierba de cola de caballo.
- 25.
- 30.

417347

- 11 -



5. Cada muestra fue dividida en pequeñas porciones para la determinación de (1) el total de sílice disponible, (2) la pérdida por incineración, (3) el área superficial, (4) el índice de actividad de sílice, y (5) la figura de difracción por rayos X.

10. El total de sílice disponible fue determinado -- primeramente determinando la pérdida por incineración, y -- después lixiviando la muestra desprovista de carbono con ácido perclórico para disolver todos los componentes diferentes de la sílice restantes y finalmente determinando -- la sílice.

15. La pérdida por incineración fue determinada -- calentando una porción pesada del material en un crisol de platino a 1.000°C en una atmósfera oxidante por espacio -- de una hora, enfriándola y pesándola y luego recalentán-- dola durante 15 minutos y así sucesivamente hasta obtener un peso constante por medio de su enfriamiento.

20. El área superficial fue determinada por el método normal de absorción de nitrógeno B.E.T.

25. El "índice de actividad de la sílice" es una indicación de la reactividad de la sílice presente en un material, y está directamente relacionado con el grado de -- amorfismo de la sílice. Este índice ha sido desarrollado -- para mostrar el alto grado de reactividad de la sílice de esta invención. Se ha alcanzado el índice determinando experimentalmente el porcentaje de sílice disponible que se disuelve en un exceso de 1/2 N. NaOH en ebullición en una extracción de tres minutos en un vaso de acero inoxidable sobre una muestra de malla de -325.

30. Cuando la sílice es verdaderamente amorfa, se ob--

417347



serva la ausencia de los picos de difracción de rayos X característicos de las formas cristalinas de la sílice. Sin embargo, el grado de amorfismo puede ser estimado por la intensidad o la altura media de la banda difundida entre 15 y 26° 2θ usando rayos X generados por un blanco de cobre con un filtro de níquel. Los datos indicados en la Tabla I en relación con la intensidad de difracción de rayos X relativa de la banda amorfa están basados en una lectura a escala natural de 254 mm. que representa 200 cuentas por segundo.

Tabla I en página 13

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

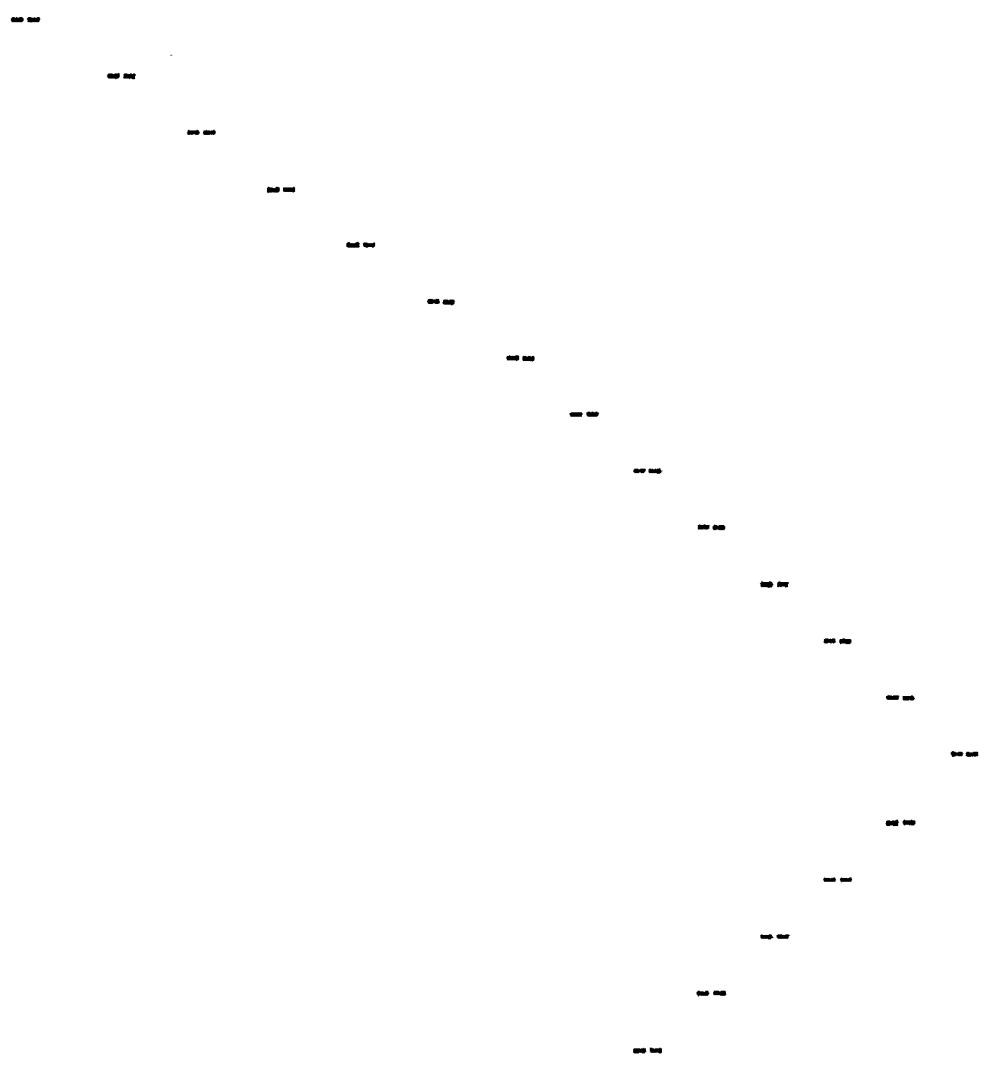


TABLA I

Material	Total disponible de SiO ₂ %	Pérdida por incineración %	Area superficial M ² /gr.	Índice de Actividad de la sílice	Intensidad Relativa de la Banda Amorfa por difracción mediante rayos X Cuentas/Segundo
Geniza de Cáscara de Arroz					
Ej. 5	50	49.4	122	85	74
Ej. 6	92	6.3	97	81	54
Ej. 7	93	4.5	76	79	54
Geniza de Paja de Arroz					
Ej. 8	54	44.0	49	60	46
Ej. 9	85	12.0	22	61	40
Ej. 10	90	5.2	11	43	40
Geniza de Cola de caballo					
Ej. 11	50	43.3	86	61	48
Ej. 12	75	12.8	81	63	32
Ej. 13	77	9.8	74	58	30

417347

14 NOV



TABLA II

Material	Contenido de Ceniza % de Material Vegetal no quemado	Análisis de la Ceniza - % de Ceniza					Residuo no Analizado (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + Mn ₂ O ₃)
		SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O		
Ceniza de cáscara de Arroz	21,1	98,30	---	1,27	0,15	0,38	
Ceniza de Paja de Arroz	18,5	96,50	---	2,36	0,17	0,37	
Ceniza de Hierba de caballo	26,6	91,10	6,41	1,78	0,12	0,47	

417347





EJEMPLO 14

- Se preparó una gran cantidad de la composición de sílice amorfa de esta invención a partir de cáscaras de --
5. arroz procedentes de la zona de Sacramento, California en --
- un horno refractario invertido que tenía medios de admisión tangenciales en el fondo para una corriente de cáscaras de arroz transportada por aire comprimido, medios para iniciar la reacción exotérmica mencionada anteriormente y medios --
10. para calentar rápidamente la ceniza y retirarla de la por--
- ción central del fondo del horno cilíndrico. El material pro--
- ducido para este ejemplo era amorfo, y mostró una pérdida -
- del 12 al 14% de residuo orgánico por incineración (esencialmente carbono no quemado); tenía un área superficial indica--
15. da de 25,5 metros cuadrados por gramo, un "índice de Activi--
- dad de la Silice" de 53 y era de color negro.

EJEMPLO 15

- Se repitió el Ejemplo 14 usando, sin embargo, una gran cantidad de cáscaras de arroz de Arkansas en lugar de --
20. las cáscaras de arroz de la zona de Sacramento, California. El producto tenía 8,4% de carbono, era de color negro gri--
- sáceo y la composición química de la pérdida del producto --
- sin incineración era similar a la ceniza preparada a partir del material de Sacramento, California, y como se indica --
25. más abajo, fue usado para preparar un cemento portland modi--
- ficado de excepcionales características de resistencia.

EJEMPLOS 16 - 19

- Se molieron individualmente porciones de la ceniza de sílice amorfa de los ejemplos 14 y 15 por espacio de
30. dos horas, en un molino de bolas con cal viva y diferentes marcas de cementos portland del tipo III según la ASTM. En

TABLA III

Ejemplo	Composición de Cemento Antes de la Adición de Arena	Relación Agua-Cemento	Resistencia a la Compresión Después del Número Indicado de Días				Color
			3	7	28	Envejecimiento- Kilogramos- por centímetro cuadrado	
16	80% de ceniza de cáscara de arroz del Ej.14 + 20% de cal viva	0,57	105,45	246,05	360,639	Negro	
17	70% de ceniza de cáscara de arroz del Ej.14 + 30% de cemento portland del tipo III, Marca "Galave-rous"	0,57	168,01	272,76	361,34	Negro	
18	75% de ceniza de cáscara de arroz del Ej.14 + 25% de cemento portland del tipo III, Marca Santa Cruz	0,53	174,3	293,85	391,57	Negro	
19	70% de ceniza de cáscara de arroz del Ej.15 + 30% de cemento portland del tipo III, Marca Santa Cruz	0,54	181,37	354,4	456,95	Negro Grisáceo	
Comparación	Necesidades ASTM mínimas para el cemento portland de uso general (con fines de referencia)	0,50	84,36	147,63	246,05	Gris	

417347





EJEMPLO 20

Se sometió una porción de la ceniza de cáscara de arroz del Ejemplo 14 a una temperatura de 593°C por espacio de 66 horas bajo condiciones oxidantes dentro de un horno eléctrico. El material resultante sólo experimentó una pérdida de peso del 0,30% por incineración y tenía un área superficial de 6,5 metros cuadrados por gramo. El Índice de Actividad de la Sílice era todavía de 50+%. Esta forma relativamente pura de sílice amorfa estaba caracterizada además por tener un índice de refracción de 1,43 y una densidad de aproximadamente 2,0. Esta ceniza de sílice de cáscara de arroz fue comparada en sus propiedades físicas con otras formas de óxido de silicio y los resultados aparecen en la Tabla IV.

TABLA IV

	Densidad gr./cc	Índice de Refracción	Índice de Actividad de la Sílice, %
Guarzo	2,65	1,55	0,05
20. Cristobalita	2,32	1,48	4
Obsidiana	2,25	1,47	4
25. Ceniza de Cáscara de Arroz (0,3% de carbono) Ej. 20	2,0	1,43	50
Ceniza de Cáscara de Arroz Ej. 14			53

EJEMPLO 21

Se molió en un mortero de laboratorio y provisto de su mano una pequeña cantidad de ceniza de sílice amorfa de color blanco mate, de baja pérdida por incineración, --

417347



con 25% de cal viva. El cemento resultante era blanco y presentaba características de endurecimiento al ser mezclado con agua.

- Se puede preparar también cementos hidráulicos que presentan características de endurecimiento empleando las nuevas cenizas silíceas de esta invención usando de 5 a 50% en peso de cal y de 90 a 50% en peso de sílice como las nuevas cenizas silíceas de esta invención - (conteniendo como se ha indicado más arriba del 49 al 98% aproximadamente de sílice). La cantidad exacta de cal y ceniza silícea empleada depende del carácter del cemento deseado y de la cantidad de sílice presente en la ceniza silícea. Así pues, con las cenizas que tienen un -- contenido de carbono residual relativamente grande se -- puede preparar cementos con ayuda de porcentajes relativamente bajos de cal y se puede incrementar la cantidad de cal al aumentar el porcentaje de sílice de la ceniza silícea.
- 5.
- 10.
- 15.

- De un modo similar, cuando se emplea la ceniza silícea de esta invención con el cemento portland, se puede preparar cementos variando ligeramente con respecto a las proporciones indicadas en la Tabla III que sin embargo presentan unas excelentes resistencias a la compresión.
- 20.

- Aunque los ejemplos antes citados indican que la ceniza silícea de esta invención es molida con el cemento portland o cal viva para preparar los nuevos cementos hidráulicos de esta invención, es preciso hacer constar que la molienda no constituye un requisito imprescindible para la preparación del cemento. A causa de que no
- 25.
- 30.



hay diferencia en la densidad entre el cemento portland -
o la cal y la ceniza silíceas de esta invención, es difi--
cil lograr un mezclado uniforme sin una cantidad mínima -
de molienda y, por consiguiente, se prefiere un molido --
5. mínimo de los materiales para lograr su mezclado. Además,
es preciso destacar que la nueva ceniza silíceas de esta -
invención, cuando no está mezclada íntimamente con la cal
o el cemento portland, tiene tendencia a absorber canti--
dades relativamente grandes de agua. Esta absorción del -
10. agua es minimizada mediante una mezcla íntima y completa-
de los constituyentes del cemento antes de la adición del
agua y por consiguiente se prefiere el molido por tal ra-
zón. Uno de los fines principales del molido mínimo es --
quebrantar el esqueleto de la ceniza silíceas en partícu--
15. las relativamente finas y por consiguiente la nueva ceni-
za silíceas de esta invención puede ser molida por separa-
do y luego mezclada íntimamente con la cal o el cemento -
portland. En general, los tiempos de molido de la cal o -
la mezcla de cemento portland pueden variar entre 15 mi-
20. nutos y 2 horas aproximadamente y se prepara unos morteros
de excelente resistencia a la compresión a partir del ce-
mento resultante.

Como se ha indicado anteriormente, las nuevas --
cenizas silíceas de esta invención son ahidras después --
25. de su preparación. Ello ha sido demostrado conduciendo --
ciertas determinaciones de pérdida por incineración a las
que se ha hecho referencia anteriormente bajo condiciones
de análisis gravimétrico térmico. Es decir, los estudios
de pérdida por incineración han sido conducidos a la vez -
30. que se pesaba continuamente la muestra. Se observó que -

417347



1975

toda la pérdida de peso tuvo lugar a temperaturas que indicaban la retirada de carbono residual en vez de la retirada de cualquier otro material hidratado restante después de la preparación inicial de la ceniza.

5.

EJEMPLO 22

Para demostrar la elevada resistencia a los ácidos del cemento y mortero preparados a partir de las cenizas silíceas de esta invención, se sumergieron cubos de mortero de los ejemplos 16, 17 y 18, después de siete días de endurecimiento, en una solución al 1% de ácido clorhídrico. Además, a título de control, se sometió también un cubo de mortero, de cemento portland típico del tipo I según la ASTM, al mismo ensayo. Al cabo de 30 días, los cubos de los ejemplos 16, 17 y 18 no presentaron reblandecimiento ni mordentado superficial mientras que el cubo de mortero de cemento del tipo I presentaba muestras evidentes de deterioro por los ácidos bajo forma de reblandecimiento y mordentado.

Se comprenderá que las composiciones de esta invención son aplicables a la preparación tanto de mortero como de hormigón. Hablando de un modo general, el mortero contiene de 2 a 6 veces aproximadamente la cantidad de arena por peso empleada para el cemento hidráulico (anhidro). Hablando de un modo general, en la preparación del mortero, se añade suficiente cantidad de agua a la mezcla de arena y cemento para poderla trabajar y hacerla fluída. En un sentido muy general, se añade a la mezcla aproximadamente la mitad de la cantidad por peso de agua, basada en la cantidad de cemento empleada, pero se puede emplear de 0,5 a 0,6 veces aproximadamente de agua por



417347

peso del cemento.

5. Como es bien sabido en la especialidad, se prepara el hormigón a partir de un cemento hidráulico usando tanto arena como piedra a título de material de relleno. Se puede emplear de 2 a 3 veces de arena por peso del cemento, y de 3 a 4 veces de piedra por peso del cemento en la preparación del hormigón; usando agua para darle la consistencia deseada.

EJEMPLO 23

10. Se preparó un cemento usando la nueva ceniza silícea de esta invención preparada en el ejemplo 14, moliendo una cantidad medida de la ceniza con 25% en peso de hidróxido cálcico (cal hidratada $-Ca(OH)_2$) por espacio de dos horas aproximadamente. Se prepararon cubos de mortero según el método ASTM C109-70T como se ha descrito --
15. anteriormente. Se empleó la cantidad normal de arena de Ottawa exigida por el método y una relación de agua al cemento de 0,5. Los cubos de mortero resultantes, después del curado según es requerido por el método ASTM, tenían
20. las siguientes resistencias a la compresión: después de 3 días, 77,33 kg/cm²; después de 7 días, 199,65 kg/cm²; y después de 28 días, 292,44 kg/cm².

25. Cuando se utiliza las nuevas cenizas silíceas de esta invención con cal viva o bien con cal hidratada para formar cemento hidráulico o mortero, se prefiere --
- usar del 20 al 40% en peso de cal en la mezcla de cal-ceniza silícea, ya que se obtiene excelentes resultados con esta proporción.

EJEMPLO 24

30. Nuevamente, empleando la ceniza silícea del ejem



417347

plo 14, se preparó un cemento hidráulico moliendo primeramente la ceniza en un molino de bolas durante 15 minutos y mezclando a continuación la ceniza molida con 20% en peso de óxido cálcico durante 15 minutos para obtener una mezcla homogénea. Según el método C109-70T de la ASTM, se prepararon cubos de mortero y se dejaron curar. En la preparación de los cubos de mortero, la relación del agua al cemento fue de 0,65. Los ensayos de resistencia a la compresión al cabo de siete días indicaron que los cubos tenían una resistencia a la compresión de 60,45 kg/cm², mientras que el ensayo realizado después de 28 días dió como resultado una resistencia a la compresión de 108,96 kg/cm².

EJEMPLO 25

Se repitió el procedimiento del ejemplo 24 usando 30% de óxido cálcico en vez de 20% en peso de óxido cálcico. En la preparación del mortero, la relación del agua al cemento fue de 0,70 y las resistencias a la compresión obtenidas fueron de 85,06 kg/cm² y 152,55 kg/cm² después de 7 y 28 días, respectivamente.

Además de para la preparación de cementos hidráulicos, las nuevas cenizas silíceas de esta invención pueden ser empleadas como base para catalizadores y otros agentes químicos activos en los que resulta útil un material silíceo de área superficial relativamente elevada. Además, las cenizas silíceas de esta invención encuentran también aplicación como cargas para los materiales plásticos y en materiales tales como el caucho natural y sintético, así como en otros usos en los que se precisa una sílice de alta reactividad y de área superficial relativamente elevada.



417347

- Los aspectos del caucho y del plástico de esta invención pueden ser expresados como una nueva composición de materia que comprende un material seleccionado de la clase consistente en material de caucho elastómero y plastómero conteniendo a título de carga del 5 al 95% en peso de un material silíceo carbonoso derivado de un material agrícola que tiene un contenido de sílice inicial elevado por un proceso de incineración conducido bajo condiciones por las que dicho material silíceo conserva la estructura celular básica de dicho material agrícola y es de carácter amorfo.
- 5.
- 10.

- Las composiciones de esta invención pueden ser preparadas a partir del caucho natural y sus derivados, elastómeros sintéticos a los que puede hacerse referencia como cauchos sintéticos (materiales que pueden ser estirados o deformados al 100% y que se recuperan casi completamente cuando se retira la fuerza deformadora). Otras composiciones de esta invención pueden ser preparadas a partir de materiales a los que se hace referencia generalmente como plásticos o plastómeros que no son similares al caucho en el sentido de que no precisan vulcanización y que son materiales de naturaleza polímera.
- 15.
- 20.

- Las diversas clases diferentes de materiales polímeros elásticos que pueden ser reforzados con el material de sílice derivado del material vegetal agrícola comprenden los cauchos naturales y sus derivados y los elastómeros similares al caucho sintético (que han sido definidos por H. L. Fisher en Ind. Eng. Chem., 31,1941). Estos materiales han sido clasificados generalmente de acuerdo con la clasificación de Fisher de los materiales elásticos. El estudio
- 25.
- 30.

417347



- de Fisher ha puesto de manifiesto que los materiales elásticos dentro de su definición en un sentido amplio presentan diferencias y no es posible predecir exactamente que efecto tendrá el material de sílice amorfo usado en esta invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.
5. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.
10. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.

- De este modo, las clases de materiales elásticos reforzados por la práctica de la presente invención son las siguientes:
15. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.

- (I) Los cauchos naturales y sus modificaciones - incluyendo las modificaciones químicas, interpolímeras, y polímeras mezcladas.

- (II) Los elastómeros sintéticos similares al caucho, es decir vulcanizables, comprendiendo:
20. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.

- (A) Los elastómeros diénicos no polares.
- (1) Homopolímeros

- (2) Multipolímeros
- (B) Los elastómeros diénicos polares.

- (1) Homopolímeros
25. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.

- (2) Multipolímeros
- (C) Los elastómeros no diénicos.

- La Clasificación II de los materiales elásticos -- que acaba de ser facilitada pretende incluir todos los tipos de materiales clasificados por H.L. Fisher como caucho sinté-
30. invención sobre las propiedades físicas de cada clase individual. Sin embargo, es generalmente cierto que el material de sílice usado en esta invención puede ser empleado para preparar un producto utilitario en cualquier formulación de los materiales elásticos en la que se pueda emplear el negro de carbón o materiales de refuerzo o extensión que contengan sílice, y tendrá como efecto dar a la composición elástica una resistencia mejorada a la tracción.

417347



5. tico en la referencia citada anteriormente. Fisher utiliza, en ciertos casos, el término "similar al caucho" libremente en el sentido de "elástico", mientras que en la presente descripción, se utiliza esta palabra en el sentido más exacto de vulcanizable en contraste con los materiales no vulcanizables.

10. Por brevedad, en la presente descripción, las clasificaciones específicas de los materiales elásticos reforzados por el material de sílice aquí descrito de acuerdo con la práctica de esta invención, son designadas a veces como sigue:

Clase I - Cauchos (natural y sus modificaciones)

Clase II- Elastómeros (sintéticos, vulcanizables)

15. Por el término "diénico" se desea significar cualquier material elástico o plástico formado al menos en parte a partir del butadieno o un derivado del butadieno, es decir, a partir de un material polimerizable conteniendo una pluralidad de enlaces de etileno polimerizables de los que al menos dos están conjugados.

20. Por el término "homopolímero" se desea significar el producto de polimerización de un monómero polimerizable sencillo. Por ejemplo, el butadieno es homopolimerizado en polibutadieno.

25. Por el término "copolímero" se desea significar el producto de polimerización obtenido cuando son copolimerizados dos o más monómeros polimerizables, es decir cuando son polimerizados simultáneamente en presencia uno de otro. Por ejemplo, el butadieno y el estireno son polimerizados juntos para formar un copolímero de butadieno estireno.

30.



- Por el término "interpolímero" se desea significar el producto de polimerización producido cuando son -- polimerizados secuencialmente dos o más monómeros (llamado un "copolímero injertado" en el Report on Nomenclature del Journal of Polymer Science, VIII, página 260, Marzo - 1.952), o cuando son polimerizados uno o más materiales - (por ejemplo homo-, co-, o polimerizados por condensación) en presencia de un polímero. Por ejemplo, el caucho natural es hinchado por el metacrilato de metilo y este último es polimerizado y el producto resultante es un interpolímero. Cuando los componentes de un interpolímero son inseparables uno de otro, entonces el polímero creado últimamente se denomina "polímero injertado". (Ver el libro de T. Alfrey, Jr., J. Bohrer, y H. Mark titulado "Copolymerization" publicado en 1.952 por Interscience Publishers, Inc., Nueva York, especialmente su Capítulo VIII).
- 5.
- 10.
- 15.

- Por el término "polímeros mezclados" se desea significar una mezcla física de dos o más polímeros. Por ejemplo, si el polibutadieno y el copolímero de butadieno-estirano son mezclados íntimamente bien sea juntando sus latexes, coagulándolos y secándolos posteriormente, o bien -- mezclando por amasado los polímeros en seco, las mezclas resultantes son polímeros mezclados.
- 20.

- Los numerosos ejemplos facilitados anteriormente y a continuación son presentados en una forma tabular para permitir a los especialistas en la materia compararlos con el fin de lograr de este modo una mejor comprensión de las ventajas y la amplia aplicación de esta invención básica - en los diversos campos considerados.
- 25.

30. La clase I incluye los cauchos naturales y sus --

417347



- derivados y modificaciones incluyendo la hevea, balata, --
el chicle, y otros cauchos naturales y por los derivados -
del caucho natural quiero significar no sólo los interpo--
límeros del caucho natural y dienos, vinilos, y monómeros
5. de alilo, sino también los derivados químicos de éstos y
de cauchos naturales, tales como los hidrogenados, hidroxi-
lados, clorados, hidrociorados y similares y sus produc--
tos plastificados. La técnica de preparación de los diver-
sos derivados del caucho natural ha sido descrita perfec--
10. tamente en el libro de J. Le Bras, A. Delalande y J. Du-
claux titulado "Les Derivés Chimiques de Caoutchouc Na--
turel", publicado en 1.950 en Paris, Francia, por Dunod.
Estos diversos derivados del caucho natural pueden ser --
reforzados por el material de sílice aquí descrito de --
15. acuerdo con la práctica de esta invención.

- Los cauchos sintéticos de uso general fabricados
en cantidad son los copolímeros de butadieno-estireno co-
nocidos por GR-S. Tanto los tipos calientes como los fríos
de GR-S, así como los GR-S diluídos con aceite y los GR-S
20. con mezcla maestra de negro de carbón con/o sin adición --
de aceite son reforzados eficazmente por el material de --
sílice aquí descrito de acuerdo con la práctica de esta --
invención.

- Los elastómeros de la clase IIA-I incluyen los --
25. homopolímeros de los dienos tales como butadieno, isopreno,
piperileno, 1,3-pentadieno, butadieno de dimetilo, etc., y
los elastómeros de la clase IIA-2 comprende los co-, inter-,
y polimeros mezclados de dichos diénos no polares con/o --
sin compuestos de vinilo y otros materiales no polares con-
30. teniendo un grupo etilénico polimerizable. Otros miembros -



importantes de los elastómeros de la clase IIA-2 son los polímeros conteniendo dos o más ingredientes del grupo que comprende los dienos no polares y otros ingredientes polimerizables no polares, de los que al menos un ingrediente debe ser un dieno para que el polímero sea vulcanizable. -
 5. Son ejemplos de los elastómeros de tal clase IIA-2;

(1) dos o más dienos; por ejemplo el caucho de copolímero de butadieno-isopreno,

10. (2) uno o más dienos con uno o más vinilos; por ejemplo el caucho de copolímero de butadieno-estireno, los cauchos de tripolímero de etileno-propileno-dieno en los que la pequeña cantidad de dieno se encuentra usualmente sin conjugar tal como el ciclooctadieno, dicitropentadieno, y divinil-benceno, y otros cauchos preparados a partir de
 15. alfa-olefinas y poliolefinas y conteniendo insaturaciones residuales.

(3) uno o más dienos con uno o más compuestos no vinílicos conteniendo un enlace de etileno polimerizable, por ejemplo, el copolímero de isopreno-isobutileno, después
 20. del emulsionamiento en agua para formar un látex.

(4) Cualquiera de (3) con adición de uno o más vinilos. En los vinilos que acaban de ser mencionados se incluyen, desde luego, el estireno, el tolueno vinílico y el alfa-metil estireno cuando están copolimerizados con --
 25. un contenido equimolar de un monómero vinílico para facilitar la polimerización tal como el estireno o el tolueno vinílico. En los tipos GR-S de copolímeros de butadieno estireno de esta clase se encuentra también un miembro que incluye una pequeña proporción de un agente degradante, siendo
 30. usado generalmente el divinilbenceno, para reducir la contra



417347

- ción del polímero pero conservando al mismo tiempo sus propiedades elastómeras, y no se pretende excluir tal material, ya que la presencia del agente anti-contracción en el elastómero a reforzar no interfiere el reforzamiento del material
5. por medio del material de sílice aquí descrito de acuerdo con la práctica de esta invención.
- Los copolímeros de isopreno-isobutileno (cauchos -- butílicos) aunque por clasificación son miembros del grupo de los elastómeros de la clase IIA-2, no son del tipo GR-S
10. porque (1) no son copolímeros de un dieno y un vinilo, pero son copolímeros de un dieno e isobutileno, y (2) el isopreno diénico está presente en concentraciones muy bajas del orden del 5% en comparación con el contenido de butadieno del 72% del GR-S 100.
15. El copolímero de butadieno-acrilonitrilo constituye un ejemplo de la subclase IIB-2. En esta clase de elastómeros se puede usar homólogos del butadieno junto con/o en lugar del butadieno y además se puede usar otros compuestos orgánicos polares, polimerizables en lugar de/o además
20. del acrilonitrilo. Los otros compuestos polares citados comprenden los vinilaldehídos y las cetonas, por ejemplo, la acroleína, metacroleína, vinil metil quetona, metil isopropenil quetona; ácidos vinílicos, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido cinnámico y sus ésteres preparados a partir de alcoholes saturados y sin saturar, fenoles, etc.; derivados polares de vinilos no polares tales como los derivados de halógeno de estireno y de toluenos vinílicos; los compuestos vinílicos que contienen nitrógeno, tal como el metacrilonitrilo, vinilpiridina y las piridinas
25. substituidas con vinilo; y los hidrocarburos halogenados polime-
- 30.

417347



rizables, por ejemplo, el tricloretileno, 1, 1-difluoroetileno.

- Los elastómeros de la clase IIC comprende los materiales elásticos y plásticos que no contienen butadieno ni butadieno sustituidos siendo sin embargo vulcanizables por sistemas de curado, incluso sin azufre. El sulfuro de polialqueno, Thiokol, es un ejemplo de esta clase que incluye también el caucho de etileno propileno, y otros cauchos preparados a partir de alfa-olefinas, y los cauchos halocarbonados especialmente los cauchos fluorocarbonados, curables por sistemas de curado de peróxido o amina, los polímeros de lactopreno no incluyendo componentes diénicos y utilizando un intercambio de ésteres o una reacción de sustitución del halogeno con fines de vulcanización; los elastoplásticos incluyendo los gliptales mezclados tal como han sido -- definidos por H. Fisher y que son vulcanizables; los poliésteres incluyendo aquellos que contienen insaturación residual y curables por un sistema de curado de peróxido orgánico; y los poliésteres que son vulcanizados a través de grupos carboxilo o hidroxilo terminales, por ejemplo, por reacción con un poliisocianato que forme los denominados elastómeros poliésteres de isocianato del tipo Vulcollan.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Otro aspecto de esta invención consiste en un material plástico reforzado con el material de sílice aquí descrito derivado de un material vegetal agrícola. Por material plástico se desea significar los materiales polímeros que -- pueden ser considerados como plastómeros o bien como elastómeros no vulcanizables.

25.

El término plastómeros se refiere a la clase de -- plastómeros, según H. Fisher, que incluye las subclases (a) los verdaderos termoplásticos y (b) los plásticos termoendurables.

30.



- recibles. El término elastómeros no vulcanizables incluye, según la subclasificación de Fisher, el elastoleno y los elastoplásticos bajo su clasificación general de elastómeros, excluyendo de los mismos los materiales vulcanizables que son incluidos más correctamente en la clase de elastómeros (vulcanizables) similares al caucho.
- 5.

- El cloruro de polivinilo y el cloruro de polivinilideno y sus copolímeros con/y sin plastificante, especialmente un copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno, se han convertido en plastómeros muy importantes y son reforzados por el material de sílice aquí descrito de acuerdo con la práctica de esta invención. No se intentará discutir las numerosas variantes del cloruro de vinilo y de los polímeros y copolímeros de cloruro de vinilideno, y los muy diversos tipos de plastificantes que pueden ser usados.
- 10.
- 15.

- Puede hallarse una revisión excelente de los plastómeros del tipo del cloruro de polivinilo y una descripción de las similitudes de los mismos en el texto titulado "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate" por Franz Kainer, publicado en 1.951 por Springer-Verlag, de Heidelberg, Alemania.
- 20.

- De un modo más detallado, los plastómeros y elastómeros no vulcanizables incluyen los siguientes: polímeros de monómeros conteniendo enlaces etilénicos polimerizables, distintos de los polímeros vinílicos, con/o sin otros constituyentes polimerizables, por ejemplo dióxido de azufre o constituyentes vinílicos, tales como el polietileno, polipropileno, poliisobutileno, polisulfonas, (por ejemplo copolímeros de dióxido de azufre-isobutileno), copolímeros de
- 25.
- 30.



- isobutileno-estireno, y similares; polímeros preparados a partir de monómeros vinílicos o monómeros, por ejemplo estireno, tolueno vinílico y alfa metil estireno; a partir de compuestos vinílicos halogenados por ejemplo, cloroestireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, perfluoroetileno, trifluoroetileno, propileno, etc., a partir de ácidos vinílicos y sus ésteres, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, etc.; a partir de éteres vinílicos, por ejemplo éter de etilo vinílico; a partir de alcoholes vinílicos y sus ésteres, por ejemplo, alcoholes vinílicos, acetato de vinilo, los acrilatos y acrilésteres fluorados y el butirato de vinilo; a partir de quetonas de vinilo, por ejemplo, metil vinil quetona, metil isopropenilquetona, etc; y a partir de monómeros vinílicos que contiene nitrógeno, por ejemplo, la vinil piridina o el acrilonitrilo, Los copolímeros, polímeros mezclados e interpolímeros de los monómeros vinílicos están incluidos en esta definición junto con otros -- compuestos orgánicos cualesquiera que puedan unirse a los -- mismos. Si se usa un dieno en la formación de tales plastómeros y elastómeros no vulcanizables, el plastómero debe -- ser hidrogenado, halogenado, hidrohalogenado, hidroxilado o tratado de otro modo para eliminar la insaturación, de otro modo, los materiales insaturados podrían ser vulcanizados y por consiguiente serían clasificados como elastómeros.

Los derivados de la celulosa que cumplen esta definición son reforzados igualmente por el material de sílice aquí descrito de acuerdo con la práctica de esta invención, por ejemplo, los derivados de éter de celulosa tales como la metil celulosa, etil celulosa, hidroxietil celulosa,

417347



5. carboxi metil celulosa, etc.; y los derivados de éster de -
celulosa, por ejemplo, el acetato de celulosa y el nitrato
de celulosa. El reforzamiento de estos derivados de la celu-
losa es también eficaz cuando los mismos están plastifica--
dos.

Los plastómeros y elastómeros no vulcanizables y
mezclas de los mismos con elastómeros de la clase I y II son
reforzados, todos, por el material de sílice aquí descrito -
de acuerdo con la práctica de esta invención.

10. Los ejemplos facilitados en esta descripción son
típicos e ilustran los principios de la invención, sin embar-
go, tales ejemplos no han de ser considerados como limitati-
vos de los máximos resultados que pueden ser obtenidos emplean-
do el material de sílice aquí descrito, de acuerdo con la --
15. práctica de la invención, para reforzar los materiales elás-
ticos y plásticos.

EJEMPLOS 26 y 27

20. Para ilustrar la utilidad y las ventajas del em--
pleo del material que contiene sílice carbonosa a título de
carga en un elastómero coloreado con negro, se prepararon --
tandas de SB-R 1502 (un copolímero de estireno-butadieno con-
teniendo 23% de estireno ligado) para su vulcanización, en -
tandas individuales, conteniendo una de ellas un material de
sílice carbonoso descrito anteriormente y conteniendo la otra
25. negro de carbón.

30. Las tandas fueron mezcladas en molino de rodillos
con enfriamiento total por agua de los rodillos. Después de
efectuar la mezcla, se dejaron las tandas en reposo durante
16 horas y luego fueron molidas de nuevo antes de moldear -
láminas de ensayo. Se dejaron las láminas de ensayo moldeadas



5. en reposo durante 24 horas antes de llevar a cabo los ensayos para determinar sus propiedades físicas. El moldeo fue conducido en una prensa de 50 toneladas que tenía platos -- calentados electricamente. Las muestras fueron curadas durante 30 minutos a 148°C. Se prepararon y curaron discos en durecidos por compresión durante 35 minutos a 148°C.

Las dos formulaciones comparativas tenían las siguientes composiciones:

	SBR 1502	Ejemplo 26	Ejemplo 27
		100	100
10.	Aminox	2	2
	Oxido de cinc	5	5
	Acido esteárico	5	5
	Disulfuro de benzotiacilo	1,5	1,5
	Disulfuro de tetrametiltiurano	0,25	0,25
15.	Azufre	2	2
	Aceite destilado ligero	5	5
	Negro de carbón	75	
	Material de sílice carbonosa		75

20. El material conteniendo sílice carbonosa de este ejemplo era similar al material descrito en los Ejemplos 14 y 15 anteriores y fue preparado originalmente en un horno a una temperatura de aproximadamente 732°C. El material retirado del horno fue molido en un molino de bolas y luego clasificado neumáticamente. El material empleado en la preparación de la composición de caucho del Ejemplo 27 consistía en la fracción más fina clasificada neumáticamente.

25. El material conteniendo sílice carbonosa, antes de su molido y clasificación, tenía un contenido de carbono del 8% aproximadamente. La fracción usada después de la clasificación tenía una gravedad específica de 2,09 y un área super

30.

417347



ficial de 29.000 centímetros cuadrados por gramo (según se determinó por el método Blaine descrito más abajo) y un diámetro de partículas medio calculado de aproximadamente una micra.

5. El Aminox es un producto de reacción a baja temperatura de acetona y difenilamina producido por la Uniroyal Chemical Company y es un antioxidante.

10. El aceite de destilación ligero empleado fue un aceite de petróleo aromático identificado por Bearflex LPO producido por Golden Bear Oil Co.

El negro de carbón empleado en el Ejemplo 26 era el Thermax que es una marca registrada para distinguir un negro térmico medio producido por R. T. Vanderbilt Company.

15. Durante la mezcla de las tandas, se observó que el material de sílice carbonosa del Ejemplo 27 se incorporó -- más fácilmente al polímero seco que el negro de carbón del Ejemplo 26, dando como resultado un tiempo de mezcla más -- corto para la composición del Ejemplo 27.

20. Se sometieron pequeñas muestras diferentes del material no curado (sin vulcanizar) de los Ejemplos 26 y 27 a la determinación de la velocidad de curado utilizando el Reómetro Monsanto Modelo TM 100, usando un arco de oscilación de 1,5° a la temperatura de curado de 148°C. Se midió el par de manera continua y se registró durante un período de 24 minutos. Los datos registrados indicaron que el curado fue iniciado en el material del Ejemplo 26 en 5 minutos aproximadamente, mientras que en el material del Ejemplo 27 se inició el curado en 2 minutos aproximadamente. Sin embargo, el material del Ejemplo 27 alcanzó un curado del 90% en 5 1/2 minutos solamente, mientras que el material del --

417347

4 NOV.



Ejemplo 26 precisó 25 minutos para alcanzar un curado del 90%. De este modo, la composición de esta invención no sólo inició el curado más rápidamente, sino que presentó un descenso muy acusado en el total del tiempo precisado para efectuar el curado.

5.

Los materiales elastómeros no vulcanizados presentan una propiedad denominada "nervio" cuando son cortados primeramente del molde después de ser laminados en hojas o extrusionados a través de una hilera antes del curado. El "nervio" consiste en un cambio dimensional sufrido por el material después de ser liberado de la influencia de una fuerza deformadora. Se observó cualitativamente que existía una reducción considerable en la cantidad de "nervio" presentada por el material del Ejemplo 27 con relación a la mostrada por el material del Ejemplo 26.

10.

15.

Después del curado, se determinaron la dureza la resistencia a la tracción, el porcentaje de alargamiento, el módulo al 100 y 300% de alargamiento, la resistencia al desgarre y la gravedad específica en los materiales producidos en los Ejemplos 16 y 17.

20.

Además, se determinaron la resistencia a la tracción, el alargamiento, la dureza y el módulo después de 70 horas de envejecimiento al calor en un horno con circulación de aire a 70°C. Igualmente se determinó el endurecimiento por compresión después de 22 horas de envejecimiento a 70°C.

25.

Los resultados son los siguientes:

<u>Propiedades Originales</u>	<u>Ejemplo 26</u>	<u>Ejemplo 27</u>
Dureza Shore A, puntos (ASTM D2240-64T)	63	61
Resistencia a la tracción Kg/cm ² (ASTM D412-66)	73,85	40,42

30.

417347



	<u>Propiedades Originales (Cont.)</u>	<u>Ejemplo 26</u>	<u>Ejemplo 27</u>
	Alargamiento, % (ASTM D412-66)	430	450
	Módulo al 300%, kg/cm ² (ASTM D412-66)	56,24	30,58
5.	Módulo al 100%, kg/cm ² (ASTM D412-66)	21,09	15,81
	Resistencia al desgarre kg, por centímetro lineal (ASTM D624, troquel C)	25,9	17,004
	Gravedad específica (desplazamiento del agua)	121	126
10.	<u>Propiedades después del envejecimiento al calor</u>		
	Endurecimiento por compresión, % de deformación original, (ASTM D-395-67)	7,5	10,8
	Dureza Shore A, puntos	64	63
15.	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	72,05	40,42
	Alargamiento, %	315	440
	Módulo al 100%, kg/cm ²	22,84	17,57
	Módulo al 300%, kg/cm ²	70,3	31,63

20. Los datos que preceden indican que la composición de esta invención (el material del Ejemplo 27) tiene unas características de envejecimiento al calor superiores en comparación con el material del Ejemplo 26.

EJEMPLO 28

25. Repitiendo en general los procedimientos empleados en los Ejemplos 26 y 27 se empleó un material silíceo carbonoso preparado de acuerdo con el método de los Ejemplos 14 y 15 conteniendo 13,0% de carbono. Este material tenía una gravedad específica de 1,93, un área superficial de 24.000 centímetros cuadrados por gramo según fue determinada por el --

30. método de Blaine y un diámetro de partículas medio de 1,3 --

417347



micras. La temperatura del horno durante su preparación -- fue de 1.325 aproximadamente. Se empleó el material sin -- clasificarlo neumáticamente después de molerlo al área superficial anteriormente citada en un molino de bolas.

5. El compuesto de caucho no curado empleado en este Ejemplo tenía la misma formulación que el compuesto del -- Ejemplo 27 con la excepción del material silíceo carbonoso particular empleado.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

10. Propiedades Originales

Dureza Shore A, puntos	54
Resistencia a la tracción kg/cm ²	63,27
% de alargamiento	710
Módulo al 100%, kg/cm ²	10,54
15. Módulo al 300%, kg/cm ²	24,60

Resistencia al desgarre, kg. por cm. lineal	21,48
---	-------

Propiedades después del envejecimiento al calor

Dureza Shore A, puntos	59
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	73,81
20. % de alargamiento	650
Módulo al 100%	225
Módulo al 300%	500

EJEMPLO 29

Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 26 y 25. 27 con la excepción de que el material silíceo carbonoso empleado fue preparado de acuerdo con el método de los - Ejemplos 14 y 15 usando una temperatura del horno de aproximadamente 718,3°C. El material efluente del horno fue molido en un molino de bolas para conseguir un área superficial de 20.000 centímetros cuadrados por gramo y un diámetro de 30.



partículas medio de 1,5 micras. Este material fue empleado sin ser clasificado neumáticamente y tenía una gravedad específica de 1,96 y un contenido de carbono del 11,0%.

5. Los porcentajes de material silíceo carbonoso y -- otros componentes de la tanda de elastómero fueron idénticos a los indicados anteriormente en el Ejemplo 27. Se obtuvieron los siguientes resultados en los ensayos de sus propiedades físicas:

Propiedades Originales

10.	Dureza Shore A, puntos	55
	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	61,51
	Alargamiento %	710
	Módulo al 100%	160
	Módulo al 300%, kg/cm ²	17,57
15.	Resistencia al desgarre, kg por cm. lineal	17,8

Propiedades después del envejecimiento al calor

	Endurecimiento por compresión % de deformación original	27,4
	Dureza Shore A, puntos	58
20.	Resistencia a la tracción, kg/cm ²	61,51
	Alargamiento %	620
	Módulo al 100%, kg/cm ²	14,06
	Módulo al 300%, kg/cm ²	22,84

25. Al igual que con el material de los Ejemplos 27 y 28 fue evidente que el material silíceo carbonoso fue incorporado a la composición mucho más fácilmente que el negro de carbón y que el material no curado resultante - mostró una mejora notable en el grado de nervio presentado por el mismo.

30.

EJEMPLOS 30 y 31

417347



Usando la ceniza silíceea empleada en el Ejemplo 27, se preparó otra serie de ensayo usando un terpolímero de dieno, propileno y etileno. Sin embargo, en lugar de emplear el material silíceo carbonoso más fino resultante de la clasificación neumática, se empleó una fracción más gruesa del material silíceo carbonoso. Este material tiene una gravedad específica de 2,09, un área superficial de 17.000 centímetros cuadrados por gramo según fue determinado por el método de Blaine y un diámetro de las partículas medio de 1,7 micras aproximadamente.

El procedimiento seguido fue similar al de los Ejemplos 26 y 27, ya que se prepararon tandas comparativas de elastómero con y sin el material silíceo carbonoso empleado en la práctica de esta invención. Las dos formulaciones comparativas tenían las siguientes composiciones:

	Ejemplo 30	Ejemplo 31
Polímero	100,00	100,00
Oxido de cinc	5,00	5,00
Acido esteárico	1,50	1,50
20. Negro FEF	50,00	50,00
Negro MT	150,00	_____
Material de Sílice Carbonosa	_____	150,00
Aceite destilado ligero	40,00	40,00
Tetrasulfuro de dipentametileno	0,75	0,75
25. Azufre	2,00	2,00
Mercaptobenzotiazol	1,50	1,50
Benzotiacildisulfuro	0,75	0,75

El terpolímero particular de etileno-propileno-dieno no empleado fue el Nordel 1470 producido por DuPont. El negro FEF se refiere al negro de carbón de horno de extrusión



rápida que se añade habitualmente a ciertas composiciones elastómeras para mejorar su resistencia a la tracción. El negro MF se refiere a un negro térmico medio que es fabricado habitualmente a partir del gas natural, tiene un pH neutro y un tamaño de partículas relativamente grande en comparación con los negros de horno y los negro de canal.

5.

El curado de las láminas de ensayo y de los discos endurecidos por compresión fue como se describe más arriba en los Ejemplos 26 y 27. Se observaron las siguientes propiedades físicas:

10.

<u>Propiedades Originales</u>	Ejemplo 30	Ejemplo 31
Dureza Shore A, puntos	70	75
Resistencia a la tracción kg/cm ²	91,39	73,81
Alargamiento %	195	415
15. Esfuerzo al 100% de alargamiento,%	850	450
Esfuerzo al 300% de alargamiento,%	—	800
Resistencia al desgarre, troquel C, kg por cm. lineal	28,64	25,00

Propiedades después del envejecimiento al calor

20. Endurecimiento por compresión, % de deformación original	18,5	24,7
Dureza Shore A, puntos	84	78
Resistencia a la tracción, kg/cm ²	91,39	86,11
Alargamiento %	170	400
Alargamiento al 100%, kg/cm ²	79,08	40,42
25. Alargamiento al 300%, kg/cm ²	—	68,54

Se mejoró tanto la facilidad de incorporación del material de carga del Ejemplo 31 como el nervio del producto resultante con respecto a los resultados obtenidos en el Ejemplo 30.

30.

EJEMPLO 32



417347

- Para ilustrar mejor las propiedades del material de sílice amorfa y anhídrica usado en las composiciones de esta invención, se usaron pequeñas cantidades de ceniza - de cáscara de arroz preparada como anteriormente, y por -
5. ejemplo, como se emplearon en las composiciones de caucho de los Ejemplos 27-29-31, para efectuar mediciones de la composición de iones hidrógeno (pH) de la porción del material que es soluble bajo determinadas circunstancias. De acuerdo con el procedimiento, se mezcló una parte en peso
10. de la ceniza de cáscara de arroz con cinco partes en peso de agua destilada o desionizada y se calentaron durante - cinco minutos aproximadamente, a temperaturas bastante inferiores al punto de ebullición del agua (71-82°C) durante cinco minutos aproximadamente. Luego se efectuaron medicio-
15. nes de pH con un medidor de pH Beckman y en todos los casos la solución resultó tener un pH de 10,5 a 11,2 aproximadamente.

- Se efectuaron mediciones de pH similares en una sílice amorfa, acuosa, precipitada conocida por Hi-Sil fabricada por la Pittsburgh Plate Glass Company (Designación
20. nº 215). Después del calentamiento con el agua, la solución resultante tenía un pH de 6,9.

- Aunque no está demostrado, se cree que el hecho -- de que el material alcalino contenido en la ceniza de sílice amorfa preparada de acuerdo con los Ejemplos 1 a 15 an--
25. tes citados es el responsable del hecho de que cuando se -- incluye el material en las composiciones de caucho vulcanizables, se obtenga tiempos de curado equivalentes o más rápidos que los tiempos de curado que pueden ser realizados -
30. con el negro de carbón. Esto se encuentra en contraste mar-



5. cado con las enseñanzas de la técnica anterior. Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 3.110.606, publicada a nombre de O.L. Bertorelli, se indica que los materiales que contienen sílice, cuando son añadidos al caucho no curado, actúan a modo de poderosos retardadores de la vulcanización.

10. En los ejemplos 27-29 y 31 anteriores que ilustran la inclusión del material de sílice preparado generalmente de acuerdo con los Ejemplos 14 a 15, la determinación del área superficial y del tamaño de las partículas ha sido realizada de acuerdo con el Método ASTM C-204 (que se refiere en general a la determinación del área superficial de los materiales cementosos por el método de Blaine) y porciones del método ASTM C-402 relativo al cálculo del tamaño de las partículas a partir de los datos obtenidos en el método de Blaine. En los ejemplos 1 a 15 se realizaron las determinaciones del tamaño de las partículas de acuerdo con el método B.E.T.; y estos dos métodos no son compatibles cuando se trata de ensayar materiales muy porosos o materiales con un área superficial muy elevada. Se ha comprobado que el método B.E.T. para determinar el área superficial indica un área superficial más elevada del material de sílice en 1 a 2 órdenes de magnitud. Ello parece estar relacionado con el hecho de que el material de sílice producido de acuerdo con los Ejemplos 1 a 15 tiene un grado elevado de porosidad en cada partícula individual. Sin embargo, el cálculo del tamaño de las partículas indicado en los Ejemplos 27 a 31 fue basado en los datos obtenidos midiendo el área superficial por el método de Blaine.

30. Se prefiere que el material silíceo carbonoso sea



417347

molido a un tamaño de partículas de aproximadamente menos de 2 micras (según es determinado por las mediciones del área superficial por el método de Blaine) antes de su incorporación al caucho, plastómero o elastómero de acuerdo con esta invención.

- 5.
- En los Ejemplos 1 a 15, y particularmente en -- los Ejemplos 1-12, se ha indicado que la exposición pro-- longada del material de sílice a temperaturas superiores a los 676°C provoca una pérdida sustancial de las propieda--
10. des amorfas del material. Sin embargo, en los Ejemplos 14 y 15, se comprobó igualmente que con el aparato empleado para preparar el material de sílice de estos ejemplos, se puede tolerar temperaturas algo más elevadas de la masa de gas sin alterar de manera notable la naturaleza amorfa del
15. material. Se teoriza que en un horno en el que el material agrícola que contiene sílice es expuesto a temperaturas -- elevadas mientras se halla en una condición altamente tur-- bulenta y en el que tiempo de residencia en el horno es bre-- ve, las partículas de material agrícola, mientras sufren la
20. incineración para obtener el material de sílice, no son ex-- puestos durante un período de tiempo suficiente a las tempe-- raturas elevadas para provocar la transformación del mate-- rial amorfo al cristalino. De este modo, se cree que la trans formación de amorfo a cristalino es un fenómeno relacionado
25. tanto con el tiempo como con la temperatura y que depende -- además de la naturaleza de las impurezas presentes.

El material de sílice aquí descrito puede ser em-- pleado en el material de caucho, elastómero y plastómero en una extensa gama de porcentajes basados en el peso total de

30. la composición. De este modo, se puede emplear del 5 al 95%



en peso del material de sílice aquí descrito a título de carga o extendedor en las composiciones de esta invención. En ciertas composiciones elastómeras y plastómeras, puede ser empleado como componente principal actuando el material elastómero o plastómero simplemente a título de aglutinante. En otras aplicaciones, el material de sílice aquí descrito (así como con otras cargas y extendedores conocidos por la técnica anterior) puede ser usado para modificar las propiedades físicas de la composición elastómera y plastómera. En determinadas aplicaciones se puede emplear del 35 al 95% aproximadamente en peso del material de sílice aquí descrito.

En general, las composiciones de caucho y elastómero contienen un determinado número de otros componentes -- además del material de partida de latex o polímero. Estos otros componentes incluyen los agentes vulcanizadores o degradantes, activadores de vulcanización, aceleradores de vulcanización, antioxidantes, antiozonantes, cargas (tanto de refuerzo como de extensión), productos auxiliares de elaboración y plastificantes necesarios. Existen muchas variedades de cada uno de estos productos, todos lo cuales son bien conocidos en la especialidad; y en la práctica de esta invención se contempla el uso del material apropiado de cada clase incluida dependiendo de la naturaleza del elaborador plastómero (caucho) y del uso al que se destine el producto.

Con respecto a los datos de los Ejemplos 26-31, - las ventajas de la práctica de esta invención y las nuevas composiciones de materia resultantes de la misma pueden ser resumidas como sigue:



5. La composición de caucho y plástómero de esta invención tiene propiedades de alargamiento comparables a/o mejores que la composición que contiene solamente el negro de carbón térmico medio a título de carga, presentando además una características de envejecimiento al calor mejoradas y una resistencia generalmente comparable a la composición que contiene negro de carbón equivalente.

10. Además, la composición de esta invención muestra una marcada reducción en el nervio o en la contracción, es más fácil de preparar porque la sílice carbonosa se incorpora más fácilmente al polímero y sirve para reducir la cantidad de acelerador de curado que es necesaria para lograr una cadencia de curado aceptable.

15. Dado que la sílice amorfa preparada a partir de tales materiales orgánicos como las cáscaras del arroz no está totalmente desprovisto de carbono residual, el material es de color negro, y de este modo tiene la ventaja de que, al contrario que los aditivos de sílice anteriores para las composiciones de caucho, puede ser usado en la preparación de material de caucho no blanco sin necesidad de teñirlo con negro de carbón.

N O T A

25. La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UNA FORMA ALTAMENTE REACTIVA, ALTAMENTE AMORFA Y ANHIDRA DE OXIDO DE SILICIO", con Prioridad de la Solicitud de Patente en USA Serial nº 276.133 de Julio 28, 1972, según las características esenciales de las siguientes:

30. tes:



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, que consiste en: calentar un material vegetal orgánico que contiene hasta aproximadamente 28% de SiO₂ a una temperatura suficiente para retirar la materia orgánica del mismo sin transformar una cantidad sustancial de dicho SiO₂ en forma cristalina.

2ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que se lleva a cabo dicho calentamiento sometiendo dicha materia agrícola orgánica a temperaturas no superiores a 676,6°C durante un período de hasta 66 horas.

3ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho calentamiento comprende el calentamiento de dicho material aproximadamente a 204,4°C - iniciando de este modo una reacción exotérmica y dejando alcanzar a dicho material una temperatura de aproximadamente 482,2°C y elevando posteriormente la temperatura de dicho material bajo condiciones oxidantes durante períodos de tiempo de hasta 66 horas aproximadamente a temperaturas no superiores a 676,6°C aproximadamente.

4ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 3ª, en el que se somete dicho material a dicha

Handwritten initials or signature.



temperatura elevada no superior a 676,6°C durante 1 1/2 horas.

5. 5ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicha temperatura no superior a 676,6°C es una temperatura comprendida entre 565,5°C y 593,3°C.
10. 6ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 1ª, cuya composición comprende 49 a 98% aproximadamente de SiO₂; incluyendo el resto pequeñas impurezas y carbono residual, siendo dicho carbono eliminable después de un calentamiento prolongado para dar una composición que contiene de 0,3 a 2% aproximadamente de carbono residual, y de 1,0 a 5% aproximadamente de pequeñas impurezas, distintas de CaO.
15. 7ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que dichas impurezas pequeñas comprenden hasta 2% aproximadamente de K₂O, hasta 1% de Na₂O aproximadamente, y hasta 1,5% aproximadamente de SO₃.
20. 8ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que el contenido de dicho SiO₂ está comprendido entre 75 y 98% aproximadamente.
25. 9ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que el contenido de dicho SiO₂ está comprendido entre 75 y 98% aproximadamente.
30. 9ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que el contenido de dicho SiO₂ está comprendido entre 75 y 98% aproximadamente.

pe

417347



vindicación 6ª, caracterizado además porque dicho material conserva la configuración de estructura celular básica del material orgánico del que se deriva.

5. 10ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado además porque tiene un -- área superficial superior a 6 metros cuadrados por gramo -- aproximadamente.
10. 11ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, que tiene un "Índice de Actividad de Silice" de por lo menos 40 aproximadamente.
15. 12ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, de acuerdo con la reivindicación 6ª, que contiene hasta un 6,5% aproximadamente de CaO.
20. 13ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, cuyo material anhídrico comprende de 5 a 50% en peso de CaO; y 90 a 50% en peso de SiO₂ en la forma de composición de la reivindicación 6ª, formando dicho material un cemento cuando se añade agua.
25. 14ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, cuyo material anhídrico comprende: de 10 a 50% en peso de cemento portland, dicho cemento portland teniendo de alrededor de 60 a 69% de --
30. CaO combinado y sin combinar; y de alrededor de 32 a alrede-



dor de 90% en peso de SiO_2 en la forma de la composición de la reivindicación 6ª, formando dicho material un cemento cuando se añade agua.

5. 15ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhidra de óxido de silicio, cuyo material anhidro comprende: un material polimero seleccionado de la clase consistente en caucho, elastómeros y plastómeros, y conteniendo de 5 a 95% en peso de SiO_2 en la forma de la composición de la reivindicación 6ª.

10. 16ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhidra de óxido de silicio, según la reivindicación 15ª, en la que dicho material polimero es de caucho.

15. 17ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhidra de óxido de silicio, según la reivindicación 15ª, en la que dicho material siliceo está caracterizado además por tener un área superficial superior a 10 metros cuadrados por gramo.

20. 18ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhidra de óxido de silicio, según la reivindicación 15, en la que dicho material polimero es un elastómero.

25. 19ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhidra de óxido de silicio, según la reivindicación 15ª, en la que dicho material polimero es un plastómero.

30.

417347



1975

20ª.- Procedimiento de preparación de una composición que comprende una forma altamente reactiva, altamente amorfa y anhídrica de óxido de silicio, según la reivindicación 18ª, en la que dicho material silíceo está presente en una proporción del 35% al 95% en peso aproximadamente - de dicha composición.

21ª.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION QUE COMPRENDE UNA FORMA ALTAMENTE REACTIVA, ALTAMENTE AMORFA Y ANHIDRA DE OXIDO DE SILICIO".

10. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de cincuenta y tres hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 NOV. 1975

THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

P.P.

15.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P.P.

Firmado: M. Dolores Jorquera

[Handwritten signature]

417347

28 JUL 1973



28 JUL. 1973

Madrid,
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA
P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.

Filmado: M.ª Dolores Jarquera

Escala variable