



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-01069**

(22) Data de depozit: **14.12.1995**

(30) Prioritate: **15.12.1994 US 08/356.849;**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.05.2002 BOPI nr. **5/2002**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 95/16196 14.12.1995**

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 96/18456 20.06.1996**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5397807; 4604207; 5240968;
EP 0055235

(71) Solicitant: **CABOT CORPORATION, BILLERICA, MASSACHUSETTS, US;**

(73) Titular: **CABOT CORPORATION, BILLERICA, MASSACHUSETTS, US;**

(72) Inventatori: **BOES RALPH ULRICH, WEST CONCORD, US; BELMONT JAMES A., ACTON, US; KAUL DAVID J., ACTON, US; SMITH DOUGLAS M., ALBUQUERQUE, US; ACKERMAN WILLIAM C., ALBUQUERQUE, US;**

(74) Mandatar: **ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI;**

(54) **COMPOZIȚIE DE GEL PE BAZĂ DE COMPUS CARBONIC**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la noi compoziții de gel, care cuprind o componentă carbonică atașată la o componentă de gel. De preferință, componenta carbonică este aleasă dintr-un grup constând din compuși de negru de fum, carbon sub formă de fibre, carbon activat și carbon grafitic, iar componenta de gel este aleasă dintr-un grup constând din geluri de oxizi metalici. De asemenea, sunt prezentate noi compoziții de gel, ce cuprind: o componentă de gel și un produs de negru de fum, având atașat cel puțin o grupare organică, gruparea organică cuprinzând: (a) cel

puțin o grupare aromatică sau cel puțin o grupare alchil C₁-C₁₂ și (b) cel puțin o grupare ionică, cel puțin o grupare ionizabilă sau un amestec de o grupare ionică și o grupare ionizabilă, în care cel puțin o grupare aromatică a grupării organice este direct atașată la negrul de fum. Compoziția de gel, conform invenției, se aplică la izolări termice, electrice sau acustice, ca aditivi sub formă de macroparticule, materiale de umplură, agenți de rigidizare, adsorbant, suport pentru catalizatori, la filtre, detectori de radiații, acoperiri pentru protecție termică și la izolatori electrici.

Revendicări: 13

Figuri: 8

RO 117596 B1



Prezenta invenție se referă la noi compoziții de gel care conțin un compus carbonic și care se aplică în izolații termice, electrice și acustice, cum sunt izolarea, incluzând izolarea termică, electrică și acustică, aditivi în macroparticule, incluzând agenți de aplatizare, agenți de îngroșare, materiale de umplură și agenți de consolidare, adsorbantii, materiale de suport pentru catalizatori, membrane, filtre, detectori de radiații, straturi de protecție rezistente la căldură, izolatori electrice, incluzând izolatori tip K scăzut.

Gelurile și procedeele pentru producerea acestora sunt bine cunoscute. Așa cum este utilizat aici, termenul de "gel" conține aerogeluri, xerogeluri, hidrogeluri și alte geluri cunoscute în domeniu. Termenul de "aerogel" a fost creat de S. S. Kistler în brevetul **US 2188007** și este, în general, utilizat cu referire la un gel care a fost uscat în condiții de temperatură/presiune supercritice. Gelurile, în special aerogelurile, sunt utilizate într-o varietate largă de aplicații, incluzând izolarea termică și acustică, materiale de suport pentru catalizatori și materiale de suport în general, materiale de filtrare și site moleculare, și în electronică.

În brevetul **US 4604207** se prezintă materiale de împachetare pentru utilizare cromatografică și o metodă pentru analiza unui amestec de enantiomeri utilizând aceste materiale. Materialul conține un purtător anorganic având grupe hidroxil la suprafața sa și, totodată, având grefate pe purtător un derivat de α -arilalchilamină, care este format prin legarea unei α -arilalchilamine activă optic și a unui aminoalchilsilan printr-un acid carboxilic dibazic. Este descrisă și o metodă pentru analiza cromatografică a unui lichid, și anume a unui amestec de enantiomeri utilizând acest material de împachetare ca o fază staționară.

Brevetul **US 5397807** descrie negru de fum tratat și un procedeu de utilizare a acestuia. Negrul de fum, utilizat în prelucrarea prin topire a materialelor plastice, este acoperit cu un agent de compatibilizare care mărește dispersabilitatea negrului de fum într-o topitură de material plastic. Se mai descrie procedeu pentru obținerea structurii spumelor din plastic cu negru de fum compatibilizat.

În acest brevet se prezintă structuri de spumă bimodale, conținând negru de fum, și un procedeu de obținere a acestora. Structura de spumă izolantă din polimer stirenice conține un material cu peste 50% în greutate unități de monomer stirenice, spuma având celule primare relativ mari, cu dimensiuni de 0,05...1,2 mm, și celule secundare relativ mici cu dimensiuni de circa 5...50% din valoarea medie a dimensiunilor celulelor primare. Celulele primare și secundare constituie cel puțin 90% din volumul total intern al structurii spumei. Structura bimodală are o cantitate de negru de fum suficientă pentru a reduce conductibilitatea termică a structurii sub aceea a structurilor bimodale fără negru de fum.

Gelurile având greutatea specifice mai scăzute sunt mai avantajoase pentru utilizare în multe domenii. Datorită greutății lor specifice scăzute, aerogelurile sunt alese în multe întrebuițări. Totuși, așa cum s-a arătat mai sus, aerogelurile sunt în mod tipic produși pentru care s-a utilizat uscare supercritică, și care necesită folosirea de utilaje și condiții de procedeu relativ scumpe.

Este, de asemenea, avantajos, în multe utilizări, cum sunt adsorbantii, să se folosească geluri cu greutatea specifice mai mari.

Prezenta invenție se referă la o nouă compoziție de gel care are proprietăți îmbunătățite în comparație cu gelurile cunoscute până acum și care cuprinde un gel de oxid metalic și o componentă carbonică aleasă din grupul format din negru de fum, fibră de carbon, carbon activat, carbon grafitic și amestecuri ale acestora, și în care componenta carbonică are atașată cel puțin o grupă organică care cuprinde (a) cel puțin o grupă aromatică sau cel puțin o grupă alchil C_1-C_{12} și (b) cel puțin o grupă ionică, cel puțin o grupă ionizabilă sau un amestec dintre o grupă ionică și o grupă ionizabilă, în care cel puțin o grupă aromatică sau cel puțin o grupă alchil C_1-C_{12} a grupei organice este atașată direct la numita componentă carbonică.

RO 117596 B1

Compoziția de gel a prezentei invenții conține o componentă carbonică atașată la o componentă de gel. Componenta carbonică poate fi aleasă dintr-un grup constând din: negru de fum, fibre de carbon, carbon activat și carbon grafitic, atașabile la o componentă de gel. Dacă este necesar, componenta carbonică poate fi modificată, astfel încât această componentă carbonică să se atașeze la componenta de gel a compoziției de gel, din prezenta invenție. De preferință, componenta carbonică este chimic modificată. 55

Prezenta invenție se referă, de asemenea, la o nouă compoziție de gel care conține o componentă de gel, și la un produs de negru de fum având atașată cel puțin o grupare organică conținând: (a) cel puțin o grupare aromatică și (b) cel puțin o grupare ionică, cel puțin o grupare ionizabilă sau un amestec de grupare ionică și o grupare ionizabilă, în care gruparea aromatică din cadrul grupării organice este atașată direct la negrul de fum. 60

Detalii privind un procedeu pentru prepararea produsului de negru de fum și forme de realizare preferate ale noii compoziții de gel sunt date în anumite paragrafe ale descrierii invenției.

Prezenta invenție se referă, de asemenea, la o nouă compoziție de gel care conține o componentă de gel, și un produs de negru de fum având atașată cel puțin o grupare organică, gruparea organică conținând: (a) cel puțin o grupare aromatică și (b) cel puțin o grupare ionică, cel puțin o grupare ionizabilă sau un amestec de grupare ionică și grupare ionizabilă, în care gruparea aromatică din cadrul grupării organice este atașată direct la negrul de fum. 65

Detalii privind un procedeu pentru prepararea produsului de negru de fum și forme de realizare preferate ale noii compoziții de gel sunt date în anumite paragrafe ale descrierii invenției. 70

Componente de gel convenabile pentru utilizarea în compozițiile de gel conform prezentei invenții includ geluri pe bază de oxid metalic cum sunt geluri de silice, geluri de bioxid de titan, geluri de oxid de aluminiu și altele asemănătoare, și geluri polimerice cum sunt gelurile pe bază de rezorcinol-formaldehidă (R-F), gelurile pe bază de melamină-formaldehidă (M-F), gelurile de fenol-furfurol etc. Componenta de gel preferată este un gel pe bază de oxid metalic. 75

Cantitatea de componentă carbonică inclusă în compozițiile de gel va depinde de utilizarea finală prestabilită a compoziției de gel. În general, cantități de 1...99%, în greutate, de componentă carbonică, pot fi utilizate în compoziția de gel din prezenta invenție. Când este de dorit să se producă o compoziție de gel cu o greutate specifică mai mică, cantități de 1...50%, în greutate, de preferință 10...20%, în greutate, de compus carbonic, sunt utilizate în compoziția de gel a prezentei invenții. Alternativ, când este de dorit să se producă o compoziție de gel cu o greutate specifică mai mare, cantități de 50...99%, în greutate, de preferință, 75...85%, în greutate, de compus carbonic, sunt utilizate în compoziția de gel a prezentei invenții. Așa cum se utilizează aici, "greutatea specifică" se referă la masa unei particule de gel împărțită la volumul total al particulei. 85

Compozițiile de gel ale prezentei invenții pot fi avantajos utilizate în aplicații cunoscute unui specialist în domeniul compozițiilor de gel. În special, compozițiile de gel ale prezentei invenții pot fi utilizate în domenii cum sunt izolarea, incluzând izolarea termică, electrică și acustică, aditivi în macroparticule, incluzând agenți de aplatizare, agenți de îngroșare, materiale de umplutură și agenți de consolidare, adsorbanți, materiale de suport pentru catalizatori, membrane, filtre, detectori de radiații, straturi de protecție, incluzând straturi de protecție rezistente la caldură, izolatori electrici, incluzând izolatori tip K scăzut. 90

Alte detalii referitoare la compozițiile de gel ale prezentei invenții, prepararea acestora și utilizările lor sunt prezentate în continuare în descrierea invenției. Avantajele compozițiilor de gel ale prezentei invenții vor deveni aparente specialiștilor în domeniu, din următoarea descriere mai detaliată. 95

RO 117596 B1

În plus, caracteristicile de curățare (scoatere prin frecare) ale compozițiilor de gel ale prezentei invenții, în care componenta carbonică este atașată la componenta de gel, sunt mai reduse față de cele ale compozițiilor de gel comparabile, în care componenta carbonică este neatașată la componenta de gel. Alte detalii referitoare la puterea de curățare sunt date mai departe, în exemple.

Componenta carbonică a compoziției de gel din prezenta invenție poate fi aleasă din grupul constând din: negru de fum atașabil la o componentă de gel, fibre carbonice atașabile la o componentă de gel, carbon activat atașabil la o componentă de gel și cărbune grafitic atașabil la o componentă de gel. Anumite componente carbonice nu vor deveni atașabile la o componentă de gel fără a fi modificate. De preferință, componenta carbonică este modificată chimic în următorul mod.

O componentă carbonică atașabilă poate fi preparată prin reacția unei componente carbonice cu o sare de diazoniu într-un mediu de reacție lichid pentru a atașa cel puțin o grupare organică la suprafața componentei carbonice. Mediile de reacție preferate includ apa, orice mediu ce conține apă și orice mediu ce conține alcool. Apa este cel mai preferat mediu. Componentele carbonice modificate și diferite metode pentru prepararea acestora sunt descrise în cererea de brevet US, intitulată "Reacția negrului de fum cu săruri de diazoniu, produse de negru de fum rezultate și utilizările acestora", înregistrată la 15 decembrie 1994, în aceeași zi cu prezenta cerere și inclusă în text, la referințe bibliografice. Componentele carbonice modificate și diferite metode pentru prepararea acestora sunt, de asemenea, descrise în cererea de brevet US, intitulată "Reacția materialelor carbonice cu săruri de diazoniu și produse carbonice rezultate", înregistrată la 15 decembrie 1994, în aceeași zi cu prezenta cerere și inclusă în descriere la referințe bibliografice.

O metodă pentru prepararea componentelor carbonice atașabile, pentru folosirea în compozițiile de gel ale prezentei invenții, este descrisă în paragraful următor, cu referire la negru de fum folosit drept componentă carbonic. Pot fi realizate metode similare pentru a prepara componente carbonice atașabile, altele decât negrul de fum.

Pentru a prepara negru de fum atașabil, este necesar doar ca sarea de diazoniu să fie suficient de stabilă pentru a permite reacția cu negru de fum. Astfel, această reacție poate fi realizată cu orice sare de diazoniu, altminteri considerată a fi instabilă și supusă descompunerii. Asemenea procese de descompunere pot concura cu reacția dintre negru de fum și sarea de diazoniu, și pot reduce numărul total de grupări organice atașate la negru de fum. Mai mult, reacția poate fi efectuată la temperaturi ridicate, la care multe săruri de diazoniu pot fi susceptibile de descompunere. Temperaturi ridicate pot fi, de asemenea, avantajoase pentru a mări solubilitatea sării de diazoniu în mediul de reacție și a îmbunătăți manipularea acesteia în timpul procesului. Totuși, temperaturile ridicate pot duce la o oarecare pierdere a sării de diazoniu datorată reacțiilor de descompunere.

Negru de fum poate fi supus reacției cu o sare de diazoniu, când este prezentă sub formă de suspensie apoasă, diluată, ușor de agitat, sau în prezența unei cantități convenabile de apă, pentru formarea de pelete de negru de fum. Dacă se dorește, peletele de negru de fum pot fi formate utilizând o tehnologie de peletizare convențională.

O serie preferabilă de grupări organice, care pot fi atașate la negru de fum, este constituită din grupări organice substituite cu o grupare ionică sau ionizabilă ca o grupare funcțională. O grupare ionizabilă este o grupare capabilă de a forma o grupare ionică în mediul de utilizare. Gruparea ionică poate fi o grupare anionică sau cationică, și gruparea ionizabilă poate forma un anion sau un cation.

Grupări funcționale ionizabile, cu formare de anioni, includ, de exemplu, grupări acide sau săruri ale grupărilor acide. Grupările organice includ deci grupările derivate din acizi organici. De preferință, când este conținută o grupare ionizabilă cu formare de anion, o astfel

RO 117596 B1

de grupare organică are a) o grupare aromatică sau o grupare alchil C_1-C_{12} și b) cel puțin o grupare acidă având un pK_a mai mic decât 11 sau cel puțin o sare a unei grupări acide având un pK_a mai mic decât 11 sau un amestec de cel puțin o grupare acidă având un pK_a mai mic decât 11 și cel puțin o sare a unei grupări acide având un pK_a mai mic decât 11. Valoarea pK_a a grupării acide se referă la valoarea pK_a a grupării organice în totalitate, nu numai la substituentul acid. Mai preferabil, pK_a este mai mic decât 10 și mult mai preferabil mai mic decât 9. Preferabil, gruparea aromatică sau gruparea alchil C_1-C_{12} a grupării organice este direct atașată la negru de fum. Gruparea aromatică poate fi în continuare substituită sau nesubstituită, de exemplu, cu grupări alchil. Gruparea alchil C_1-C_{12} poate fi ramificată sau neramificată, și este, de preferință, etil. Mai preferabil, gruparea organică este o grupare fenil sau o grupare naftil, și gruparea acidă este o grupare de acid sulfonic, o grupare de acid sulfinic, o grupare de acid fosfonic sau o grupare de acid carboxilic. Exemplele includ $-COOH$, $-SO_3H$ și $-PO_3H_2$ și sărurile lor, de exemplu, $-COONa$, $-COOK$, $-COONR_4^+$, $-SO_3Na$, $-HPO_3Na$, $-SO_3NR_4^+$ și PO_3Na_2 , în care R este o grupare alchil sau fenil. În special, substituenții ionizabili preferați sunt $-COOH$ și $-SO_3H$ și sărurile acestora de sodiu și de potasiu.

Este preferabil, într-o mai mare măsură, ca gruparea organică să fie o grupare sulfofenil substituită sau nesubstituită, sau o sare a acesteia; o grupare (polisulfo)fenil substituită sau nesubstituită, sau o sare a acesteia; o grupare sulfonaftil substituită sau nesubstituită, sau o sare a acesteia; sau o grupare (polisulfo)naftil substituită sau nesubstituită, sau o sare a acesteia. O grupare sulfofenil substituită, preferată, este o grupare hidroxisulfofenil sau o sare a acesteia.

Grupări organice specifice, având o grupă funcțională ionizabilă, cu formare de anion, sunt *p*-sulfofenil, 4-hidroxi-3-sulfofenil și 2-sulfoetil.

Aminele reprezintă exemple de grupări funcționale ionizabile, care formează grupări cationice și pot fi atașate la aceleași grupări organice, așa cum s-a arătat mai sus pentru grupările ionizabile care formează anioni. De exemplu, aminele pot fi protonate pentru a forma grupări amoniu în medii acide. De preferință, o grupare organică având un substituent aminic are un pK_b mai mic decât 5. Grupări de amoniu cuaternare ($-NR_3^+$) și grupări de fosfoniu cuaternare ($-PR_3^+$), de asemenea, reprezintă exemple de grupări cationice și pot fi atașate la aceleași grupări organice, așa cum s-a arătat mai sus pentru grupările ionizabile care formează anioni. De preferință, gruparea organică conține o grupare aromatică, cum este o grupare fenil sau o grupare naftil, și o grupare de amoniu cuaternar sau fosfoniu cuaternar. Gruparea aromatică este, de preferință, direct atașată la negru de fum. Amine ciclice cuaternizate și amine aromatice cuaternizate pot, de asemenea fi utilizate ca grupare organică. Astfel, compuși de piridiniu N-substituit, cum este N-metilpiridil, pot fi utilizați în acest scop.

Un avantaj al produselor de negru de fum având o grupare organică atașată, substituită cu o grupare ionică sau ionizabilă, este acela că produsele de negru de fum pot avea o dispersibilitate în apă mărită față de negru de fum corespunzător, netratat. În general, dispersabilitatea în apă a produselor de negru de fum se mărește cu numărul grupărilor organice atașate la negru de fum, având o grupare ionizabilă sau cu numărul grupărilor ionizabile atașate la o grupare organică dată. Astfel, creșterea numărului de grupări ionizabile asociate cu produsele de negru de fum va mări dispersabilitatea acestora în apă la un nivel dorit. Se poate nota că dispersabilitatea în apă a produselor de negru de fum conținând o amină ca grupare organică atașată la negru de fum poate fi mărită prin acidularea mediilor apoase.

Când sunt preparate produse cu conținut de negru de fum atașabile, dispersabile în apă, este de preferat ca grupările ionice sau ionizabile să fie ionizate în mediul de reacție.

200 Soluția sau suspensia de produs rezultat poate fi astfel utilizată sau se diluează înainte de
 utilizare. Alternativ, produsele cu conținut de negru de fum pot fi uscate prin metode utilizate
 convențional pentru negru de fum. Aceste metode includ, dar nu se limitează la, uscare în
 etuve și în cuptoare de uscare rotative. Suprauscarea, totuși, poate duce la o pierdere în
 gradul de dispersabilitate în apă. În eventualitatea că produsele cu conținut de negru de fum
 205 de mai sus nu se dispersează în purtătorul apos atât de repede cât este de dorit, produsele
 de negru de fum pot fi dispersate utilizând metode convenționale cum sunt măcinarea sau
 granulara.

În contrast cu pigmentii de negru de fum convenționali, modificați chimic, produsele
 cu conținut de negru de fum atașabile nu sunt dificil de dispersat în mediul apos. Produsele
 cu conținut de negru de fum atașabile, chimic modificate, nu necesită neapărat un proces
 210 de măcinare convențional, nici nu necesită dispersanți pentru a atinge o dispersie utilizabilă.
 De preferință, produsele cu conținut de negru de fum atașabile, modificate chimic, necesită
 numai amestecare sau agitare verticală pentru a se dispersa ușor pigmentul în apă.

Formarea de pelete din produsele cu conținut de negru de fum atașabile, este de pre-
 215 ferință realizată utilizând un proces de umectare convențional sau o metodă de peletizare
 în ace. Peletele rezultate sunt ușor dispersate în apă cu o minimă amestecare sau agitare
 verticală, reducând sau eliminând necesitatea de măcinare sau folosirea unui dispersant.

Prezenta invenție realizează, de asemenea, o nouă compoziție de gel ce cuprinde
 o componentă de gel, și un produs de negru de fum având atașat cel puțin o grupare orga-
 nică, gruparea organică conținând a) cel puțin o grupare aromatică și b) cel puțin o grupare
 220 ionică, cel puțin o grupare ionizabilă sau un amestec de o grupare ionică și o grupare
 ionizabilă, în care cel puțin o grupare aromatică a grupării organice este direct atașată la
 negru de fum. De preferință, gruparea ionică sau ionizabilă este aleasă dintr-un grup
 constând din: un acid carboxilic sau o sare a acestuia, un acid sulfonic sau o sare a acestuia,
 și o sare de amoniu cuaternar. De preferință, gruparea organică este aleasă dintr-un grup
 225 constând din: o grupare sulfofenil sau o sare a acestuia, p-sulfofenil sau o sare a acestuia,
 și carboxifenil sau o sare a acestuia. Produsele pe bază de negru de fum, corespunzătoare
 pentru utilizare în diferite forme de realizare a acestei compoziții de gel, conform prezentei
 invenții, pot fi produse în modul descris mai sus, cu referire la crearea unei componente
 carbonice atașabile.

230 Prezenta invenție se mai referă la o nouă compoziție de gel care cuprinde o compo-
 nentă de gel și un produs de negru de fum având atașat cel puțin o grupare organică, gru-
 parearea organică conținând a) cel puțin o grupare alchil C_1 - C_{12} și b) cel puțin o grupare ionică,
 cel puțin o grupare ionizabilă sau un amestec de o grupare ionică și o grupare ionizabilă, în
 care cel puțin o grupare alchil a grupării organice este direct atașată la negru de fum. De
 235 preferință, gruparea ionică sau ionizabilă este aleasă dintr-un grup constând din acid etan-
 sulfonic sau o sare a acestuia. Produsele pe bază de negru de fum, corespunzătoare pentru
 utilizare în diferite forme de realizare a acestei compoziții de gel, conform prezentei invenții,
 pot fi produse în modul descris mai sus, cu referire la crearea unei componente carbonice
 atașabile.

240 Se dau în continuare următoarele exemple care ilustrează metodele de modificare
 a materialelor carbonice și producerea compozițiilor de gel, incluzând compoziții de gel
 conform invenției, pornind de la un precursor de alcoxid și un precursor de silicat de sodiu.

Aceste exemple sunt prezentate în legătură cu fig. 1...8, care au semnificațiile după
 cum urmează mai jos.

245 Figura 1 reprezintă o fotografie la microscopul electronic de explorare (SEM) a unei
 suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 5.

Figura 2 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții
 de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 8.

RO 117596 B1

- Figura 3 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 14. 250
- Figura 4 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 18.
- Figura 5 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 19.
- Figura 6 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 20. 255
- Figura 7 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 21.
- Figura 8 reprezintă o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, uscată în heptan, produsă în exemplul 22. 260
- Așa cum s-a arătat mai sus, compoziția de gel a prezentei invenții cuprinde o componentă pe bază de cărbune atașată la componenta de gel.
- Figurile ce reprezintă fotografiile la microscopul electronic de explorare sunt efectuate pentru a ilustra componentele carbonice particulare atașate la componenta de gel.
- Fig. 1 este o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, care nu include o componentă carbonică. 265
- Fig. 2 este o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, care include o componentă carbonică, care nu este atașată la componenta de gel. În contrast, fig. 3 este o fotografie SEM a unei suprafețe de fracturare a unei compoziții de gel, care include o componentă carbonică, ce este atașată la componenta de gel. 270
- O explicație mai detaliată a fig. 1...3 și o explicație a celorlate fig. 4...8, este dată în exemple.
- Compozițiile de gel ale prezentei invenții pot fi produse prin orice procedeu cunoscut în domeniu pentru prepararea compozițiilor de gel. De exemplu, o compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi produsă prin următoarea metodă care se bazează pe un sistem alcoxid: 275
- 1) dizolvarea unui precursor al componentei de gel dorite (un alcoxid în acest exemplu) în alcool;
 - 2) adăugarea de apă la soluție astfel încât raportul molar alcoxid/apă să fie aproximativ 1; 280
 - 3) adăugarea unui acid la soluția rezultată, astfel încât raportul molar apă/acid să fie aproximativ 1:0,0007 pentru a se obține o soluție;
 - 4) adăugarea unei componente carbonice la soluție;
 - 5) adăugarea unui catalizator (în general, un acid sau o bază) pentru a iniția gelifierea soluției; 285
 - 6) maturarea gelului rezultat într-o matrită pentru aproximativ 24 h, la 50°C;
 - 7) spălarea gelului rezultat, cu apă, pentru a înlocui componentul solvent cu apă, și apoi maturarea gelului în apă, la temperatură ridicată (până la 100°C, de preferință aproximativ 70°C) pentru un timp de până la 24;
 - 8) spălarea gelului maturat în solvent, pentru a îndepărta apa și înlocuirea apei cu solvent; 290
 - 9) uscarea gelului rezultat, pentru a se forma o compoziție de gel, conform prezentei invenții.
- Precursorii de gel, corespunzători utilizării în compoziția de gel conform prezentei invenții includ, dar nu se limitează la, precursori de gel pe bază de oxid metalic, cunoscuți în domeniu, cum sunt: 295

RO 117596 B1

	<i>Oxid metalic</i>	<i>Formă(e) ca precursor de gel</i>
	SiO ₂	Alcoxid, Silicat de sodiu, Coloidal
	TiO ₂	Alcoxid, Coloidal
300	Al ₂ O ₃	Alcoxizi, Coloidal, Aluminat de sodiu,
	Săruri	

Alegerea unui anumit precursor se face pe baza tipului de gel dorit.

Alte detalii referitoare la procedeul de obținere a unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, și exemple de procese sunt date mai jos în exemple.

305 Eficiența și avantajele diferitelor aspecte și forme de realizare ale prezentei invenții vor fi în continuare ilustrate prin următoarele exemple în care sunt utilizate metodele de testare prezentate după exemplele de realizare a invenției.

310 În următoarele exemple s-au utilizat trei produse pe bază de negru de fum. Proprietățile analitice ale fiecăruia dintre produse pe bază de negru de fum, determinate prin procedeele descrise mai sus, sunt arătate în tabelul 1 de mai jos:

Proprietăți analitice pentru negru de fum

Tabelul 1

315	Negru de fum	N ₂ SA (m ² /g)	DPB (ml/100 g)	Mărimea medie a particulei principale (nm)
	CB-A	24	132	130
	CB-B	230	70	16
	CB-C	560	120	16

320 *Modificarea materialelor carbonice*

Exemplele 1...4 ilustrează metode de modificare a materialelor carbonice, în special produse pe bază de negru de fum. În aceste exemple sunt date, de asemenea, metode utilizate pentru a se obține produse pe bază de negru de fum modificate, CB-A modificat; CB-B modificat, CB-B fenolic și CB-C modificat utilizate în celelalte exemple.

325 **Exemplul 1.** Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs modificat, pe bază de negru de fum, utilizând negru de fum desemnat ca CB-A în tabelul 1 de mai sus. Se adaugă 200 g de CB-A la o soluție de 10,1 g acid sulfanilic și 6,23 g acid azotic concentrat în 21 g apă. O soluție de 4,87 g de NaNO₂ în 10 g apă se adugă la amestecul sub agitare rapidă. Se formează *in situ* o sare internă de hidroxid de 4-sulfobenzendiazoni, care reacționează cu negru de fum. După 15 min, dispersia a fost uscată într-o etuvă, la 125°C.

330 Produsul pe bază de negru de fum, rezultat, a fost denumit "CB-A modificat" și este un negru de fum având atașate grupări 4-C₆H₄SO₃⁻.

Exemplul 2. Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs modificat, pe bază de negru de fum, utilizând negru de fum desemnat ca CB-B în tabelul 1 de mai sus.

335 O soluție preparată din 36,2 g acid sulfanilic, 8,76 g NaOH în 162 g apă este răcită la gheață. Se adaugă apoi 20 g de NO₂ cu agitare și suspensia rezultată este încălzită la 75°C și adăugată fără întrerupere la un peletizor conținând 300 g de CB-B. După peletizare timp de 3 min, se mai adaugă 35 g de apă. După peletizare timp de alte 2 min, produsul este scos din peletizor și uscat într-o etuvă, la 125°C. Produsul a avut un reziduu pe sita de 325 mesh de 0,14%, în comparație cu 94% pentru negru de fum nereacționat.

340 Produsul pe bază de negru de fum rezultat a fost denumit "CB-B modificat" și este negru de fum având atașate grupări 4-C₆H₄SO₃⁻.

RO 117596 B1

Exemplul 3. Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs modificat, pe bază de negru de fum, diferit de cel din exemplul 2, utilizând negru de fum desemnat ca CB-B în tabelul 1 de mai sus.

345

1,89 g de acid 5-amino-2-hidroxibenzensulfonic se dizolvă în 100 g de apă caldă, se adaugă 10 g CB-B și amestecul se răcește la temperatura camerei. Se adaugă 1,18 g soluție concentrată de 1,18 g acid clorhidric și apoi se adaugă soluție de 0,85 g nitrit de sodiu în apă, formându-se *in situ* o sare de diazoniu, care reacționează cu negru de fum. După agitare timp de 15 min, dispersia rezultată este uscată într-o etuvă, la 125°C. Pe sita de 325 mesh, produsul a avut un reziduu de 0,06%, în comparație cu 94% pentru negru de fum nereacționat.

350

Produsul pe bază de negru de fum, rezultat, a fost denumit "CB-B fenolic" și este un negru de fum având atașate grupări 4,3-C₆H₄(OH)(SO₃⁻).

Exemplul 4. Acest exemplu ilustrează prepararea unui produs modificat, pe bază de negru de fum, utilizând negru de fum desemnat ca CB-C, din tabelul 1 de mai sus.

355

Se amestecă 200 g de CB-C în 2,8 l de apă. În amestecul sub agitare se dizolvă 42,4 g acid sulfanilic și apoi se adaugă, cu agitare rapidă, o soluție rece de 25,5 g NO₂ în 100 g apă. Se formează *in situ* o sare internă de hidroxid de 4-sulfobenzendiazoniu, care reacționează cu negru de fum. S-au degajat bule. După agitare timp de 1 h, se introduc direct în amestec 5 g de NO₂. Dispersia este agitată timp de 15 min, lasată peste noapte și uscată într-o etuvă la 130°C.

360

Produsul pe bază de negru de fum, rezultat, a fost denumit "CB-C modificat" și este negru de fum având atașate grupări 4-C₆H₄SO₃⁻.

Așa cum se ilustrează în următoarele exemple, produsele pe bază de negru de fum modificate, CB-A modificat, CB-B modificat, CB-B fenolic și CB-C modificat au fost atașabile la o componentă de gel și utilizate pentru a forma compoziții de gel, conform prezentei invenții. În scopul comparației, compozițiile de gel sunt, de asemenea, preparate, utilizând produsele pe bază de negru de fum nemodificate, CB-A, CB-B și CB-C.

365

Exemple cu precursor de gel pe bază de alcoxid (încărcare cu până la 50% în greutate (solide))

370

Exemplele 5...22 se referă la geluri produse doar cu un precursor de alcoxid și cu o cantitate mai mică decât sau egală cu 50%, în greutate (solide) dintr-o componentă carbonică.

Exemplul 5. O soluție de silice concentrată este preparată prin amestecarea a 61 ml de ortosilicat de tetraetil de puritate 98%, 61 ml de alcool etilic, 4,87 ml apă deionizată și 0,2 ml soluție 1M de acid clorhidric, într-un balon cu fund rotund, sub agitare puternică. Balonul este plasat pe strat protector pentru încălzire și amestecul se refluxează cu ajutorul unui condensator la 70°C, timp de 2 h. Soluția rezultată, care conține 15% SiO₂, în greutate, este răcită și menținută la 5°C, până la utilizare.

375

380

Înainte de gelifiere, soluția se încălzește la temperatura camerei și concentrația este reglată prin diluare cu alcool etilic, astfel încât amestecul rezultat să conțină 11% SiO₂, în greutate. Acesta este îmbunătățit prin amestecare a 70% din volumul inițial cu 30%, în volum, alcool etilic. Gelifierea este inițiată prin adăugare de soluție 0,5M de NH₄OH într-un raport volumetric de 1:10 amoniac față de soluție. După ce s-a adăugat amoniacul, amestecul este lăsat sub agitare timp de 2...5 min și apoi este turnat în tuburi cilindrice. Gelifierea se produce în timp de 7...10 min. Gelurile apoi sunt etanșate în matrițe pentru a preveni uscarea și sunt lăsate pentru maturare la 50°C timp de 24 h. După o perioadă inițială de repaus, gelurile se scot din matriță, se plasează în tuburi etanșe ce conțin apă deionizată și se lasă la maturare încă alte 24 de h, la 70°C. După scoaterea din etuvă, gelurile sunt clătite de câteva ori cu apă deionizată.

385

390

395 Gelurile apoi sunt plasate în tuburi etanșate, conținând acetonă și lăsate pentru schimb de fluide în pori (în principal apă) timp de 10 h, la 50°C. La sfârșitul intervalului de 10 h, gelurile se clătesc cu acetonă. Acest proces se repetă în total de 3 ori. După trei astfel de intervale, o porțiune din geluri este apoi direct uscată din acetonă, prima dată la 50°C, timp de 12 h, apoi la 140°C, pentru încă alte 12 h. Gelurile rezultate au prezentat aceeași contracție și fiecare a avut o greutate specifică aparentă de 0,5-0,6 g/cm³.

400 Gelurile rămase sunt plasate în tuburi etanșate conținând heptan și lăsate pentru schimb de fluide în pori timp de 10 h, la 50°C. La sfârșitul intervalului de 10 h, gelurile se clătesc cu heptan. Acest proces este repetat în total de 3 ori. După trei astfel de intervale, gelurile sunt apoi direct uscate din heptan, prima dată la 70°C, timp de 12 h, apoi la 140°C, pentru încă alte 12 h. Aceste geluri și-au menținut forma lor cilindrică, cu aceeași contracție scăzută și fiecare a avut o greutate specifică aparentă de 0,4-0,44 g/cm³.

405 Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative de geluri uscate în acetonă și heptan au fost determinate prin procedurile descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Exemplul 6. Acest exemplu ilustrează prepararea compozițiilor de gel care conțin o componentă de negru de fum nemodificat, desemnat aici ca "CB-A", având proprietățile analitice indicate în tabelul 1.

410 În acest exemplu, etapele de la exemplul 5 au fost substanțial repetate, cu o excepție. Înainte de inițierea formării de gel, o cantitate specifică de CB-A se adaugă la soluția care fusese înainte diluată cu 70% în volum, de soluție originală, cu 30% în volum alcool etilic. Cantitatea de negru de fum adăugată a fost calculată astfel, încât conținutul total de solide să rămână același și de fapt, cantitatea de negru de fum adăugată să înlocuiască o masă echivalentă de silice. În acest exemplu, conținutul de solide dorit este 11%, exact ca
415 în exemplul 5. Deci, din 11% solide, 95% au constat din silice și restul, de 5% solide, este adăugat ca negru de fum liber. În scopul menținerii aceluiași conținut de solide, soluția este diluată cu o cantitate corespunzătoare de alcool etilic, pentru a justifica conținutul de silice ajustat.

420 O dată ce rapoartele relative sunt determinate, cantitatea corespunzătoare de negru de fum este agitată în soluție timp de 5...10 min. CB-A este dispersat în soluție, astfel încât 5% din conținutul total de solide să fie CB-A și restul să fie silice. Gelifierea este inițiată ca în exemplul precedent. Raportul volumetric utilizat pentru a promova gelifierea este menținut la 1:10 și concentrația bazei a rămas la 0,5M.

425 Ca în exemplul precedent, se adaugă amoniac, CB-A este dispersat cu agitare puternică timp de 2...5 min și după aceasta turnat în tuburi cilindrice. Gelifierea are loc în decurs de 8...12 min. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C, apoi se scot din forme și se lasă la maturare alte 24 h, în apă deionizată, la 70°C. Gelurile sunt apoi schimbate din solvent și uscate așa cum s-a arătat în exemplul 5, din acetonă și heptan.
430 Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform metodelor descrise mai sus. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

435 **Exemplele 7...11.** Etapele din exemplul 6 se repetă cu excepția faptului că este mărită cantitatea de CB-A de la 10 la 50% din totalul solidelor, restul fiind silice. Cantitatea specifică de negru de fum utilizată în fiecare exemplu, în procente față de totalul solidelor, este prezentată în tabelul de mai jos.

RO 117596 B1

Exemplu	Cantitatea de negru de fum (CB-A) % Total solide
7	10
8	15
9	20
10	30
11	50

Când cantitatea de CB-A variază de la 10 la 20%, gelurile umede sunt perceptibil mai tari. Pentru un solvent dat, gelurile uscate au demonstrat o contracție redusă și o greutate specifică scăzută, în timp ce este crescut conținutul de CB-A. Un factor care este independent de conținutul de negru de fum este caracteristica de curățare a fiecăruia dintre gelurile uscate. După manipularea unui gel uscat care conținea CB-A, o cantitate semnificativă de negru de fum rezidual rămâne depusă din material pe mânușile cu care este manipulat și în mediul înconjurător. În plus, gradul de uzură prin frecare a carbonului fin pentru gelurile preparate cu CB-A este substanțial. Caracteristicile de curățare și gradul de uzură prin frecare ale gelurilor indică prezența negruului de fum care nu este atașat la componenta de gel.

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform procedurilor descrise mai sus. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Exemplul 12. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, cuprinzând un negru de fum atașat la o componentă de gel. În acest exemplu, metodele utilizate în exeptele 6...11 sunt substanțial repetate cu excepția faptului că, aceste compoziții de gel au încorporat CB-A modificat din exemplul 1.

Ca în exemplul 6, CB-A modificat este dispersat într-o soluție de silice parțial hidrolizată, astfel încât 5% din conținutul total de solide constă din CB-A modificat și restul este silice. O serie de geluri se prepară cu adăugare de amoniac, se maturează în același mod cum s-a descris mai înainte, solventul este schimbat cu acetonă și heptan, și se usucă așa cum s-a procedat în exemplele 7...11.

CB-A modificat este dispersat mai ușor și rămâne dispersat mai mult timp în decursul decantării față de CB-A nemodificat. În stare umedă, gelurile se prezintă mai rezistente decât cele fără negru de fum și ușor mai rezistente decât gelurile cu conținut de CB-A nemodificat. Pentru un solvent dat, totuși, greutatea specifică este mai scăzută la materialele obținute cu CB-A modificat. Mai importantă este observația că respectiva comportare la curățare este semnificativ redusă, indicând că negru de fum se încorporează mai activ în structura gelului și se atașează mai bine la componenta de gel.

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform metodelor descrise în acest test. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Exemplele 13...17. Aceste exemple ilustrează prepararea de compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conțin un negru de fum atașat la componenta de gel.

Etapele din exemplul 12 se repetă, cu excepția cantității de CB-A modificat, care este mărită de la 10 la 50% din totalul solidelor, restul fiind silice. Cantitatea în special utilizată de negru de fum în fiecare exemplu, în procente față de totalul solidelor, este prezentată în tabelul de mai jos.

RO 117596 B1

Exemplul	Cantitatea de negru de fum (CB-A modificat) % Total solide
13	10
14	15
15	20
16	30
17	50

485

490 Când s-au comparat gelurile obținute cu CB-A nemodificat, gelurile uscate din exem-
plele 13...17, în care s-a încorporat CB-A modificat, demonstrează o contracție redusă și
greutăți specifice mai scăzute, pentru un solvent dat în timp ce conținutul de CB-A modificat
a crescut. În plus, pentru un solvent și un conținut de CB-A modificat, dat, gelurile umede
sunt fizic mai rezistente și gelurile uscate au avut greutate specifice mai scăzute în compa-
rație cu gelurile preparate cu CB-A nemodificat.

495

O altă comportare distinctivă a tuturor seriilor de gel cu CB-A modificat constă în o
diferență perceptibilă în comportarea la curățare. În manipularea gelurilor uscate, o reducere
substanțială în carbonul rezidual depozitat pe mănuși și în mediul înconjurător este obser-
vată în comparație cu compozițiile de gel produse cu CB-A nemodificat. Gradul de uzură prin
frecare al conținutului fin de carbon din geluri pentru gelurile preparate cu CB-A modificat
este, de asemenea, mult diminuat în comparație cu gelurile produse cu GB-A nemodificat.
Acele rezultate arată ca CB-A modificat este atașat la componenta de gel.

500

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate
în acetonă și heptan, din fiecare exemplu, sunt determinate conform metodelor descrise aici.
Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

505

Exemplul 18. În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplele 6...12 se repetă,
în principal utilizând un negru de fum diferit, desemnat aici ca "CB-B", având proprietățile
analitice prezentate în tabelul 1.

Ca și în exemplele precedente, CB-B este dispersat în soluție de silice parțial hidroliz-
ată, astfel încât 15% din conținutul total de solide este CB-B și restul este silice. Se prepară
apoi un set de geluri, cu adădire de amoniac, se lasă la maturare, solventul se schimbă și se
usucă așa cum s-a arătat în exemplul 5.

510

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate
în acetonă și heptan sunt determinate conform procedurilor descrise aici. Rezultatele sunt
prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

515

Exemplul 19. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform
prezentei invenții, cuprinzând un negru de fum atașat la componenta de gel.

În acest exemplu, procedurile folosite în exemplul 18 se repetă în principal, cu excep-
ția faptului că aceste compoziții de gel încorporează CB-B modificat, de la exemplul 2.

520

Ca în exemplele precedente, CB-B modificat este spălat în modul stabilit anterior și
apoi dispersat în soluție de silice parțial hidrolizată, astfel încât 15% din conținutul total de
solide să fie CB-B modificat și restul să fie silice. Se prepară apoi un set de geluri, se
maturează în același fel descris anterior, solventul este schimbat cu acetonă și heptan, și
se usucă așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

525

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate
în acetonă și heptan sunt determinate conform metodelor descrise aici. Rezultatele sunt
prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

RO 117596 B1

Exemplul 20. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții cuprinzând un negru de fum atașat la componenta de gel.

În acest exemplu, procedurile folosite în exemplul 19 sunt substanțial repetate cu excepția faptului că aceste compoziții de gel au încorporat CB-B fenolic, de la exemplul 3.

Ca în exemplele precedente, CB-B fenolic este spălat și apoi dispersat în soluție de silice parțial hidrolizată, astfel încât 15% din conținutul total de solide să fie CB-B fenolic și restul să fie silice. Se prepară apoi un set de geluri, cu adădire de amoniac, solventul este schimbat și se usucă așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform procedurilor descrise în text. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Exemplul 21. În acest exemplu, procedurile folosite în exemplele precedente 5...20 sunt repetate în principal utilizând un negru de fum diferit, desemnat aici ca "CB-C" având proprietățile analitice prezentate în tabelul 1.

Ca și în exemplele precedente CB-C este dispersat în soluție de silice parțial hidrolizată, astfel încât 15% din conținutul total de solide să fie CB-C și restul să fie silice. Se prepară apoi un set de geluri, cu adădire de amoniac, solventul este schimbat și se usucă așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform procedurilor descrise în acest text. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Exemplul 22. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, cuprinzând un negru de fum atașat la componenta de gel.

În acest exemplu, procedurile folosite în exemplul 21 se repetă în principal, cu excepția faptului că aceste compoziții de gel au încorporat CB-C modificat, de la exemplul 4.

Ca în exemplele precedente, CB-C modificat este spălat în modul stabilit anterior și apoi dispersat în soluție de silice parțial hidrolizată, astfel ca 15% din conținutul total de solide să fie CB-C modificat și restul să fie silice. Se prepară apoi un set de geluri, cu adădire de amoniac, solventul se schimbă și se usucă așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

Greutatea specifică aparentă și curățarea probelor reprezentative ale gelurilor uscate în acetonă și heptan sunt determinate conform metodelor descrise în acest text. Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 de mai jos.

Geluri cu precursor alcoxid (<50% carbon) uscate în acetonă

Tabelul 2

Exemplul	Negru de fum	Negru de fum %, în greutate (solide)	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Curățare
5	Nu	Nu	Acetonă	0,60	---
6	CB-A	5%	Acetonă	0,55	17,5
7	CB-A	10%	Acetonă	0,45	23
8	CB-A	15%	Acetonă	0,48	35
9	CB-A	20%	Acetonă	0,43	40
10	CB-A	30%	Acetonă	0,49	35

RO 117596 B1

Tabelul 2 (continuare)

Exemplul	Negru de fum	Negru de fum %, în greutate (solide)	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Curățare	
575	11	CB-A	50%	Acetonă	0,51	45
	12	CB-A modificat	5%	Acetonă	0,45	7,5
	13	CB-A modificat	10%	Acetonă	0,43	15
580	14	CB-A modificat	15%	Acetonă	0,38	15
	15	CB-A modificat	20%	Acetonă	0,38	25
	16	CB-A modificat	30%	Acetonă	0,42	25
	17	CB-A modificat	50%	Acetonă	0,47	30
	18	CB-B	15%	Acetonă	0,45	25
585	19	CB-B modificat	15%	Acetonă	0,44	15
	20	CB-B fenolic	15%	Acetonă	0,35	10
	21	CB-C	15%	Acetonă	0,38	35
	22	CB-C modificat	15%	Acetonă	0,37	15

590

Geluri cu precursor alcoxid ($\leq 50\%$ carbon) uscate în heptan

Tabelul 3

Exemplul	Negru de fum	Negru de fum %, în greutate (solide)	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Curățare	SEM Fig#	
595	5	Nu	Heptan	0,40	---	1	
	6	CB-A	5%	Heptan	0,38	15	---
	7	CB-A	10%	Heptan	0,37	20	---
	8	CB-A	15%	Heptan	0,31	30	2
	9	CB-A	20%	Heptan	0,34	40	---
600	10	CB-A	30%	Heptan	0,36	35	---
	11	CB-A	50%	Heptan	0,41	45	---
	12	CB-A modificat	5%	Heptan	0,36	5	---
	13	CB-A modificat	10%	Heptan	0,34	15	---
605	14	CB-A modificat	15%	Heptan	0,29	10	3
	15	CB-A modificat	20%	Heptan	0,30	25	---

610

Tabelul 3 (continuare)

Exemplul	Negru de fum	Negru de fum %, în greutate (solide)	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Curățare	SEM Fig#
16	CB-A modificat	30%	Heptan	0,31	20	---
17	CB-A modificat	50%	Heptan	0,33	30	---
18	CB-B	15%	Heptan	0,36	25	4
19	CB-B modificat	15%	Heptan	0,31	10	5
20	CB-B fenolic	15%	Heptan	0,26	5	6
21	CB-C	15%	Heptan	0,31	30	7
22	CB-C modificat	15%	Heptan	0,30	10	8

SEM Fig.# = Numărul figurii de la microscopul electronic de explorare

Așa cum se prezintă în fotografiile SEM, în special în fig. 3 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 14, în fig. 5 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 19, în fig. 6 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 20 și în fig. 8 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 22, produsele pe bază de negru de fum sunt atașate la componenta de gel, în compozițiile de gel, conform invenției. Așa cum s-a ilustrat în fig. 3, 5, 6 și 8, cantități minime sau deloc de component carbonic atașat (negru de fum modificat) apar sub forma unui agregat distinct în suprafața de fractură SEM a acestor compoziții de gel. Aceste rezultate arată ca negru de fum modificat este atașat la componenta de silicagel în diferite locuri și că legătura silice-negru de fum este mai puternică decât legăturile silice-silice din compozițiile de gel cunoscute, care nu includ o componentă carbonică atașată la componenta de gel.

În contrast, așa cum s-a ilustrat în fig. 2, 4 și 7, suprafața de fractură SEM a compozițiilor de gel care includ o componentă carbonică, ce nu este atașată la componenta de gel, prezintă agregate distincte ale negruului de fum. În aceste compoziții de gel, negru de fum nu este atașat la componenta de silicagel.

Exemple cu precursor de gel pe bază de silicat de sodiu (încărcare până la 50%, în greutate, (solide)

Exemplele 23...28 se referă la geluri produse cu precursor pe bază de silicat de sodiu și mai puțin decât sau egal cu 50%, în greutate, solide dintr-un component carbonic.

Exemplul 23. O soluție de bază de silice se prepară prin amestecarea de silicat de sodiu disponibil comercial (raport molar SiO₂/Na₂O de 3,22:1) cu apă deionizată, într-un raport volumetric de 1,33:1 apă față de silicat de sodiu. Temperatura amestecului este menținută la 15°C cu agitare puternică, într-un pahar de laborator cu pereți dubli. O soluție separată cuprinzând H₂SO₄ 2M se prepară prin diluarea soluției concentrate de acid sulfuric (96%) cu apă. O porțiune de 104 ml din soluția de bază de silicat de sodiu este apoi adăugată lent la 50 ml de acid 2M cu agitare. Debitul de adăugare a silicatulului se menține constant la 1 ml/min și soluția acidă este menținută la 15°C într-un pahar de laborator cu pereți dubli. Soluția de silice rezultată a conținut aproximativ 10% în greutate, silice, într-o soluție de sare.

RO 117596 B1

660 Gelifierea este realizată prin adăugare controlată de soluție 1M de NaOH până când
și apoi turnată în tuburi cilindrice. Gelifierea se produce în decurs de 5 min și tuburile sunt
etanșate pentru a preveni uscarea. Gelurile se lasă să se matureze timp de 1...2 h la 50°C
în forme, după care acestea sunt plasate în tuburi etanșate conținând apă deionizată și se
mențin la temperatura camerei. Se adaugă apă proaspătă la fiecare 3 h într-un total de 12 h,
665 timp în care se determină (prin inserția unui electrod de sodiu) dacă sarea de sulfat de sodiu
este complet îndepărtată din gel.

Gelurile sunt apoi maturate la 70°C în apă deionizată, în timp de până la 24 h. După
îndepartarea din etuvă gelurile se clătesc de câteva ori cu apă deionizată, se plasează în tu-
buri etanșate, cu acetonă și se lasă pentru schimbare de fluide din pori timp de 10 h, la
50°C. La sfârșitul a 10 h, gelurile sunt clătite cu acetonă și se mențin în acetonă proaspătă
670 la 50°C. Această procedură se repetă de 3 ori.

După trei astfel de intervale, gelurile sunt introduse în tuburi etanșate, conținând
heptan, și se lasă pentru schimbare de fluide din pori timp de 10 h. La sfârșitul a 10 h, gelu-
rile sunt clătite cu heptan și se mențin în heptan proaspăt la 50°C. Acest procedeu se repetă
de 3 ori.

675 După trei astfel de intervale, gelurile sunt uscate direct din heptan, prima dată la 70°C
timp de 12 h și apoi la 140°C timp de încă 12 h. Gelurile uscate, rezultate, și-au menținut
forme lor cilindrice și au prezentat contracție minimă.

Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel s-au
determinat conform procedurilor descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 de mai
680 jos.

Exemplul 24. Acest exemplu ilustrează prepararea compozițiilor de gel care conțin
o componentă de negru de fum nemodificat, desemnată aici ca "CB-A", având proprietățile
analitice prezentate în tabelul 1.

685 Etapele din exemplul 23 sunt, în principal, repetate cu anumite diferențe de proce-
dură. Înainte de inițierea formării de gel, o cantitate specifică dintr-un anumit negru de fum,
CB-A (ca în exemplele 6-11) se adaugă la soluție. Cantitatea de negru de fum adăugat s-a
calculat în așa fel, încât conținutul total de solide să rămână același, astfel încât, de fapt,
cantitatea de negru de fum adăugat să înlocuiască un echivalent de masă de silice. În acest
690 exemplu, conținutul dorit de solide este 10%, exact ca în exemplul 23. Prin urmare, din 10%
solide, 90% a constat din silice și restul de 10% solide s-a adăugat ca negru de fum liber
(CB-A). Pentru a menține conținutul de solide același, soluția s-a diluat cu o cantitate
corespunzătoare de apă deionizată, pentru a justifica conținutul de silice ajustat.

O dată ce rapoartele relative sunt determinate, cantitatea convenabilă de negru de
fum este agitată în soluție timp de 5...10 min. În acest exemplu, CB-A este dispersat în so-
luția ce conține silicat de sodiu asociat cu acid sulfuric, astfel încât 10% din totalul de solide
695 să fie CB-A și restul să fie silice. Gelifierea este inițiată ca în exemplul 23, prin mărirea pH-
ului cu soluție de NaOH 1M până la un pH final de 5.

După gelifiere, materialele se lasă la maturare la 50°C, timp de 1...2 h, ca în exemplul
23, se scot din forme și apoi se spală de sare timp de 12 h, la temperatura camerei. Gelurile
700 încărcate sunt apoi schimbate de solvent și se usucă din heptan așa cum s-a aratat în
exemplul 23.

Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel, s-au
determinat conform procedurilor descrise în acest text. Rezultatele sunt prezentate în tabelul
4 de mai jos.

RO 117596 B1

Exemplul 25. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel. 705

În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 24 sunt repetate în principal cu excepția că în compozițiile de gel s-a încorporat CB-A modificat, de la exemplul 1.

CB-A modificat este dispersat într-un recipient cu acetonă, filtrat la vacuum și apoi clătit în mod repetat cu apă deionizată până când pH-ul apei de spălare este adus la neutru. CB-A modificat este apoi uscat la 140°C, timp de 12 h. 710

Ca în exemplul 24, CB-A modificat este dispersat într-o soluție ce conține silicat de sodiu împreună cu acid sulfuric, astfel încât 10% din conținutul total de solide să fie CB-A modificat și restul să fie silice. În contrast cu CB-A nemodificat, adăugarea de CB-A modificat este limitată datorită stabilității grupărilor de suprafață. Doar la valori de pH mai mari de 3 s-a putut ca CB-A modificat să fie introdus în soluție, astfel încât modificarea de suprafață să poată fi menținută. În continuare, pH-ul este mărit cu grijă la 3 cu adăugarea controlată de soluție 1M de NaOH și cantitatea corespunzătoare de CB-A modificat se dispersează în soluție. Gelifierea se realizează ca mai sus, prin adăugarea controlată de soluție de NaOH 1M, până când pH-ul soluției ajunge la valoarea 5. 715

După gelifiere, materialele se lasă la maturare la 50°C, timp de 1...2 h, ca mai înainte, se scot din forme și apoi se spală de sare timp de 12 h, la temperatura camerei. Compozițiile de gel sunt apoi maturate în decurs de până la 24 h, la 70°C, în apă deionizată. O porțiune din gel este apoi supusă schimbării de solvent și se usucă din heptan, așa cum s-a aratat în exemplele precedente. 720

Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel, s-au determinat conform procedurilor descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 de mai jos. 725

Exemplul 26. În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 24 sunt substanțial repetate, utilizând un negru de fum diferit, desemnat aici ca "CB-B", având proprietățile analitice prezentate în tabelul 1. 730

Înainte de inițierea formării de gel, o cantitate specifică de CB-B (ca mai sus) se adaugă la soluție. Cantitatea de CB-B adăugată este calculată în așa fel, încât conținutul total de solide să rămână același, astfel încât, de fapt, cantitatea de CB-B să înlocuiască o cantitate echivalentă din masa de silice. În acest exemplu, conținutul total de solide dorit este 10%, exact ca în exemplul 23. Prin urmare, din aceste 10% solide, 90% au constatat din silice și restul de 10% rămase se adaugă ca CB-B liber. Pentru a menține conținutul de solide același, soluția se diluează cu o cantitate corespunzătoare de apă deionizată, pentru a justifica conținutul de silice ajustat. 735

O dată ce s-au determinat rapoartele relative, cantitatea corespunzătoare de negru de fum se agită în soluție timp de 5...10 min. În acest exemplu, CB-B este dispersat în soluția ce conține silicat de sodiu amestecat cu acid sulfuric, astfel încât 10% din conținutul total de solide să fie CB-B și restul să fie silice. Gelifierea este inițiată ca în exemplele precedente prin mărirea pH-ului cu soluție 1M de NaOH, până la un pH final de 5. 740

După gelifiere, materialele sunt lăsate la maturare la 50°C, timp de 1...2 h ca înainte, se îndepărtează din matrițe și apoi se spală până la eliminarea sării, timp de 12 h, la temperatura camerei. Compozițiile de gel sunt apoi maturate într-un timp de până la 24 h, la 70°C, în apă deionizată. Apoi la o porțiune din compozițiile de gel se schimbă solventul și se usucă din heptan, așa cum s-a arătat în exemplele precedente. 745

Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel s-au determinat conform procedurilor descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 de mai jos. 750

Exemplul 27. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

755 În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 26 sunt, în principal, repetate cu excepția faptului că în compozițiile de gel se încorporează CB-B modificat, de la exemplul 2.

CB-B modificat este dispersat într-un pahar cu acetonă, filtrat la vacuum și apoi este clătit în mod repetat cu apă deionizată până când pH-ul apei de spălare este adus la neutru. CB-B modificat este apoi uscat la 140°C, timp de 12 h.

760 Ca în exemplul 24, CB-B modificat este dispersat într-o soluție ce conține silicat de sodiu împreună cu acid sulfuric, astfel că 10% din conținutul total de solide este CB-B modificat și restul este silice. În contrast cu CB-B nemodificat, adăugarea de CB-B modificat este limitată datorită stabilității grupărilor de suprafață. Doar la valori de pH mai mari de 3 s-a putut ca CB-B modificat să fie introdus în soluție, astfel încât modificarea de suprafață să

765 poată fi menținută. Prin urmare, pH-ul este mărit cu grijă la 3 cu adăugare controlată de soluție 1M de NaOH și cantitatea corespunzătoare de CB-A modificat se dispersează în soluție. Gelifierea este realizată ca mai sus, prin adăugare controlată de soluție de NaOH 1M până când pH-ul soluției a ajuns la 5.

770 După gelifiere, materialele sunt lăsate la maturare la 50°C, timp de 1...2 h, ca mai sus, se scot din forme și apoi se spală de sare timp de 12 h, la temperatura camerei. Compozițiile de gel sunt apoi maturate în decurs de până în 24 h, la 70°C, în apă deionizată. Gelurile sunt apoi supuse schimbării de solvent și se usucă din heptan, așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

775 Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel, s-au determinat conform metodelor descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 de mai jos.

Exemplul 28. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

780 În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 26 se repetă în principal cu excepția faptului că în compozițiile de gel se încorporează CB-B fenolic, de la exemplul 3.

CB-B fenolic este dispersat într-un pahar cu acetonă, filtrat la vacuum și apoi clătit în mod repetat cu apă deionizată până când pH-ul apei de spălare este adus la neutru. CB-B fenolic este apoi uscat la 140°C, timp de 12 h.

785 Ca în exemplul 24, CB-B fenolic este dispersat într-o soluție ce conține silicat de sodiu împreună cu acid sulfuric, astfel încât 10% din conținutul total de solide să fie CB-B fenolic și restul să fie silice. În contrast cu GB-B nemodificat, adăugarea de CB-B fenolic este limitată datorită stabilității grupărilor de suprafață. Doar la valori de pH mai mari decât 3 s-a putut ca CB-B fenolic să fie introdus în soluție, astfel încât modificarea de suprafață să poată fi menținută. Prin urmare, pH-ul este mărit cu grijă la 3 cu adăugare controlată de

790 soluție 1M de NaOH și cantitatea corespunzătoare de CB-B fenolic se dispersează în soluție. Gelifierea se realizează ca mai sus, prin adăugare controlată de soluție de NaOH 1M până când pH-ul soluției a ajuns la valoarea 5.

795 După gelifiere, materialele se lasă la maturare la 50°C, timp de 1...2 h, ca mai înainte, se scot din forme și apoi se spală de sare timp de 12 h, la temperatura camerei. Compozițiile de gel sunt apoi maturate în decurs de până la 24 h, la 70°C, în apă deionizată. Gelurile sunt apoi supuse schimbării de solvent și se usucă din heptan, așa cum s-a arătat în exemplele precedente.

800 Greutatea specifică și curățarea unei probe reprezentative de compoziție de gel s-au determinat conform metodelor descrise aici. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4 de mai jos.

RO 117596 B1

Geluri cu precursor silicat de sodiu ($\leq 50\%$ carbon)

Tabelul 4

Exemplul	Negru de fum	Cantitate	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Curățare
23	Nu	Nu	Heptan	0,20 g/cm ³	---
24	CB-A	10%	Heptan	0,22 g/cm ³	25
25	CB-A modificat	10%	Heptan	0,21 g/cm ³	15
26	CB-B	10%	Heptan	0,19 g/cm ³	16
27	CB-B modificat	10%	Heptan	0,19 g/cm ³	7
28	CB-B fenolic	10%	Heptan	0,21 g/cm ³	2,5

Exemple cu precursor alcoxid (Încărcare mai mare de 50%, în greutate (solide))

Exemplele 29...34 se referă la geluri preparate dintr-un precursor alcoxid și cu mai mult de 50%, în greutate (solide), dintr-un component carbonic.

Exemplul 29. Etapele din exemplul 11 sunt repetate cu excepția cantității de CB-A care este mărită la 60% din conținuturile totale de solide și etapele de maturare și de uscare sunt modificate. Ca mai sus, se adaugă cantitatea corespunzătoare de CB-A și soluția se diluează cu alcool etilic pentru a se menține un conținut total de solide constant. Gelifierea este inițiată în același fel ca în exemplele precedente 5...22. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate. În loc de spălarea cu apă și maturarea la 70°C, aceste geluri sunt apoi uscate direct din lichidul mumă, la început la 50°C, timp de 10 h, apoi la 140°C, timp de 10 h.

Produsele rezultate sunt de diferite forme cuprinzând material cu granulație fină. Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat a fost determinată prin metoda descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

Exemplul 30. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 29 sunt repetate, în principal, cu excepția faptului că în compozițiile de gel se încorporează CB-A modificat, de la exemplul 1.

Ca în exemplele precedente, CB-A modificat este spălat și apoi este dispersat într-o soluție de silice parțial hidrolizată, în așa fel, încât 60% din conținutul total de solide să fie CB-A modificat și restul să fie silice. Ca mai înainte, soluția este diluată cu alcool etilic, pentru a se menține un conținut total de solide constant și gelifierea este inițiată în mod analog. Gelurile sunt apoi uscate direct din lichidul mumă ca în exemplul 29, prin maturare timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate, apoi la 140°C timp de 10 h.

Produsele rezultate sunt sub formă de solid, pelete, care sunt fizic tari. A existat o cantitate neglijabilă de particule fine de carbon și produsul gelificat s-a dovedit a fi mai durabil și coerent când s-a comparat cu produsul obținut cu un material carbonic nemodificat ca în exemplul 29.

Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin metoda descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

Exemplul 31. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

Etapele din exemplul 30 se repetă cu excepția cantității de CB-A modificat care este mărită la 70% din totalul de solide, restul fiind silice. Ca mai înainte, soluția este diluată cu alcool etilic pentru a se menține un conținut total de solide constant și gelifierea este inițiată

în mod analog. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate, apoi sunt uscate direct din lichidul mumă, la început la 50°C timp de 10 h și apoi la 140°C timp de 10 h.

850 Peletele rezultate sunt tari și pot fi manevrate ușor fără spargere sau generare de particule fine. Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin metoda descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

855 **Exemplul 32.** În acest exemplu, etapele utilizate în exemplul 29 sunt substanțial repetate în principal, utilizând negru de fum diferit, desemnat aici ca "CB-C", având proprietățile analitice prezentate în tabelul 1.

860 CB-C este dispersat într-o soluție de silice parțial hidrolizată, în așa fel încât 80% din conținutul total de solide să fie CB-C și restul să fie silice. Ca mai înainte, soluția este diluată cu alcool etilic, pentru a se menține un conținut total de solide constant și gelifierea este inițiată în mod analog. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate și apoi uscate direct din lichidul mumă, la început la 50°C timp de 10 h, apoi la 140°C timp de 10 h.

865 Produsul rezultat este analog cu cel din exemplul 29, și anume un gel slab, sfărâmiicios, format cu o cantitate mare de carbon mărunțit. Prelucrarea nu a fost coerentă și nu a prezentat o integritate structurală așa cum a s-a observat în exemplele de compoziții de gel ale prezentei invenții.

Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin procedura descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

Exemplul 33. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

870 În acest exemplu, procedurile utilizate în exemplul 32 sunt substanțial repetate cu excepția că în compozițiile de gel se încorporează CB-C modificat, de la exemplul 4.

875 Ca în exemplele precedente, CB-C modificat este spălat și apoi este dispersat într-o soluție de silice parțial hidrolizată, în așa fel încât 80% din conținutul total de solide să fie CB-C modificat, și restul să fie silice. Ca mai înainte, soluția este diluată cu alcool etilic pentru a se menține un conținut total de solide constant și gelifierea este inițiată în mod analog. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate, apoi la 140°C timp de 10 h.

880 Produsele rezultate sunt sub formă de pelete, similare în aparență și în integritate cu cele produse în exemplele 30 și 31. Există doar o cantitate minimă de particule fine de carbon și produsul gelifiat este foarte coerent.

Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin procedura descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

Exemplul 34. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține un negru de fum atașat la o componentă de gel.

885 Etapele din exemplul 33 sunt repetate cu excepția cantității de CB-C modificat utilizată în compoziția de gel, care este marită la 85% din totalul de solide. Ca mai înainte, se adaugă cantitatea corespunzătoare de CB-C modificat și soluția este diluată cu alcool etilic pentru a se menține un conținut total de solide constant și gelifierea este inițiată în mod analog. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrițe cilindrice etanșate, apoi uscate direct din lichidul mumă, la început la 50°C timp de 10 h și apoi la 140°C timp de 10 h.

890 Peletele rezultate pot fi manevrate ușor fără spargere sau generare de particule fine. Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin procedura descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos.

RO 117596 B1

Exemplul 35. Acest exemplu ilustrează prepararea unei compoziții de gel, conform prezentei invenții, care conține negru de fum atașat la o componentă de gel. 895

Etapele din exemplul 33 se repetă cu excepția cantității de CB-C modificat utilizată în compoziția de gel, care este mărită la 90% din totalul de solide. Ca mai înainte, se adaugă cantitatea corespunzătoare de CB-C modificat și soluția este diluată cu alcool etilic, pentru a se menține un conținut total de solide constant, și gelifierea este inițiată în mod analog. Gelurile sunt apoi maturate timp de 24 h la 50°C în matrice cilindrice etanșate, apoi uscate direct din lichidul mumă, la început la 50°C timp de 10 h și apoi la 140°C timp de 10 h. 900

Peletele rezultate pot fi manevrate ușor fără spargere sau generare de particule fine. Greutatea specifică a unei probe reprezentative de produs rezultat este determinată prin procedura descrisă aici. Rezultatul este prezentat în tabelul 5 de mai jos. 905

Geluri cu precursor alcoxid (> 50% carbon)

Tabelul 5

Exemplul	Negru de fum	Cantitate	Solvent de uscare	Greutate specifică (g/cm ³)	Formă
29	CB-A	60%	lichid mumă	0,53 g/cm ³	particule
30	CB-A modificat	60%	lichid mumă	0,54 g/cm ³	pelete
31	CB-A modificat	70%	lichid mumă	0,61 g/cm ³	pelete
32	CB-C	80%	lichid mumă	0,66 g/cm ³	particule
33	CB-C modificat	80%	lichid mumă	0,65 g/cm ³	pelete
34	CB-C modificat	85%	lichid mumă	0,66 g/cm ³	pelete
35	CB-C modificat	90%	lichid mumă	0,63 g/cm ³	pelete

Rezultatele exemplilor 29...35 ilustrează că acele compoziții de gel, conform prezentei invenții, din exemplele 30, 31 și 33...35, preparate cu o componentă carbonică atașată la componenta de gel sunt coerent solide. În contrast, compozițiile de gel produse cu o componentă carbonică care nu este atașată la componenta de gel, exemplele 29 și 32, s-au dezagregat. Aceste rezultate indică unui specialist în domeniu, că acele compoziții de gel, conform prezentei invenții, din exemplele 30, 31 și 33...35, sunt avantajoase pentru utilizare ca adsorbanti, în comparație cu compozițiile de gel din exemplele 29 și 32 care s-au dezagregat. 910 915 920 925

Aria suprafeței de azot (N₂SA) a produselor de negru de fum utilizate în exemple, exprimată în m²/g a fost determinată conform procedurii de testare ASIM Metoda A D3037.

Valoarea de adsorbție a ftalatului de dibutil (DBP) a produselor de negru de fum utilizate în exemple, exprimată în ml per 100 g de negru de fum (ml/100 g), a fost determinată conform procedurii din D2414. 930

Mărimea medie a particulelor principale de produse de negru de fum utilizate în exemple, exprimată în nanometri (nm), a fost determinată conform procedurii din ASTM D3849.

Fotografiile la microscopul electronic de explorare (SEM) s-au realizat utilizând un microscop electronic de explorare Hitachi S570, produs și vândut de către Hitachi Corporation. Fiecare dintre fotografiile SEM a fost luată la o putere de 20 kilovolți și o amplificare de 25000. 935

RO 117596 B1

940 Reziduul apos de la negru de fum modificat și nemodificat a fost determinat prin următoarea metodă. 5 g de negru de fum sunt agitate și amestecate cu 45 g apă timp de 5 min. Dispersia rezultată este turnată printr-o sită și clătită cu apă până când apele de spălare devin incolore. Se folosește o sită de 325 mesh, dacă nu a existat o altă indicație. După uscarea sitei, greutatea rezidului pe sită este determinată și exprimată în procente de negru de fum utilizat în testare.

945 Greutate specifică aparentă și curățarea compozițiilor de gel se determină prin următoarele metode prezentate în continuare.

Greutatea specifică aparentă

950 Gelurile sunt turnate și formate în matrițe cilindrice. În toate cazurile, forma cilindrică a gelului este păstrată prin uscare. Volumul total de gel se determină prin măsurarea fizică a dimensiunilor unui gel uscat. Greutatea specifică aparentă este determinată prin cântărirea gelului uscat și divizare în volum geometric. În cazurile în care nu s-a menținut o geometrie sub formă de bară sau ca o verificare a metodei de mai sus, s-a folosit dislocuire cu mercur. Greutatea specifică aparentă, a compozițiilor de gel, măsurată prin dislocuire cu mercur, este determinată după cum urmează. O celulă curată de sticlă, goală, este umplută cu mercur la o înălțime specifică și celula este cântărită. Mercurul este apoi îndepărtat și celula este din nou curățată. Apoi, o probă de gel uscat de greutate cunoscută este introdusă în celula de sticlă și se adaugă mercur în celulă până la aceeași înălțime specifică ca înainte. Greutatea celulei cu conținut de mercur și probă este determinată. Greutatea mercurului în ambele cazuri este apoi convertită la volum, pe baza densității mercurului. Diferența dintre volumul de mercur care umple o celulă goală și volumul de mercur care umple celula ce conține o probă este considerată ca volum dislocuit. Deoarece mercurul nu umezește proba, acest volum este egal cu volumul total al probei. Densitatea este apoi determinată prin împărțirea valorii greutății probei la valoarea volumului deplasat.

Curățare

965 Curățarea compozițiilor de gel este măsurată în următorul mod. Un gel uscat de o mărime specifică (aproximativ 6 mm în diametru la o înălțime de 25 mm) este lăsat să alunece de câteva ori pe o bucată de țesătură albă de lățime de 5...8 cm și 25 mm lungime, cu aplicarea manuală a presiunii. Extensia relativă a depunerii de cărbune este apoi comparată la o scală de cenușiu generată la un computer. Computerul generează diferite nuanțe de gri și le numerotează în intervalul de la 1 la 50 depinzând de extensia cenușiului. Cu cât numerele cresc de la 1 la 50, cu atât crește extinderea cenușiului. După ce gelul a fost aplicat pe țesătură, se face o comparație între cărbunele depozitat și scala computerului și se dă un număr de pe scală. Numerele scăzute corespund la o curățare mai mică. Valorile de curățare în asociere cu fotografiile SEM sunt folosite pentru a determina dacă materialul carbonic este atașat la componenta de gel.

Sumarul rezultatelor

Privind ca un tot, datele de SEM și curățare din exemplele de mai sus ilustrează că în compozițiile de gel, conform prezentei invenții, componenta carbonică (CB-A modificat, CB-B modificat, CB-B fenolic și CB-C modificat) este atașată la componenta de gel.

980 În special, compozițiile de gel, conform prezentei invenții, preparate în exemplele 12...17, 19...20, 22, 25 și 27...28, având componenta carbonică atașată la componenta de gel, au o curățare mai scăzută comparabil cu compozițiile de gel preparate în exemplele 6...11, 18, 21, 24 și 26, în care componenta carbonică nu este atașată la componenta de gel. Deși datele nu sunt prezentate mai sus, rezultate similare pot fi așteptate pentru compozițiile de gel, conform prezentei invenții, preparate în exemplele 30...31 și 33...35, având componenta carbonică atașată la componenta de gel, în comparație cu compozițiile de gel produse în exemplele 29 și 32, în care componenta carbonică nu este atașată la componenta de gel.

RO 117596 B1

Similar, fotografiile SEM, în special fig. 3 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 14, fig. 5 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 19, fig. 6 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 20 și fig. 8 a compoziției de gel, conform prezentei invenții, din exemplul 22, ilustrează că produsele de negru de fum modificat sunt atașate la componenta de silicagel în compozițiile de gel, conform prezentei invenții. Așa cum s-a ilustrat în fig. 3, 5, 6 și 8, cantități minime sau chiar deloc, de componentă carbonică atașată (negru de fum modificat) apar ca agregat distinct în suprafața de fractură SEM a acestor compoziții. Aceste rezultate arată că negru de fum modificat este atașat la componenta de silicagel în diferite locuri și că legătura silice-negru de fum este mai puternică decât legăturile silice-silice în compozițiile de gel cunoscute, care nu includ o componentă carbonică atașată la componenta de gel. 990 995

În contrast, așa cum s-a arătat în fig. 2, 4 și 7, suprafața de fractură SEM a compozițiilor care includ o componentă carbonică care nu este atașată la componenta de gel, prezintă agregate distincte de negru de fum. În aceste compoziții de gel, negru de fum nu este atașat la componenta de gel. 1000

Așa cum s-a arătat mai sus, compozițiile de gel conform prezentei invenții pot fi utilizate în orice aplicare cunoscută pentru compozițiile de gel. Așa cum este cunoscut de către orice specialist în domeniu, dacă o anumită compoziție de gel a prezentei invenții este de dorit să se utilizeze într-o anumită aplicare, aceasta va depinde de caracteristicile compoziției de gel, cum ar fi cantitatea de material carbonic încorporată în compoziție și greutatea specifică a compoziției. Exemple de utilizări pentru compozițiile de gel, conform prezentei invenții includ, dar nu se limitează la următoarele: 1005 1010

Utilizări pentru izolare

Compozițiile de gel, conform prezentei invenții, pot fi avantajos utilizate în aplicații de izolare termică, electrică și/sau acustică, așa cum se arată mai jos.

Izolare termică

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi încorporată ca material de umplură necompact în izolarea termică. În plus, o compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi amestecată cu un material ales dintr-un grup constând din: silicat de calciu, fibră minerală, o pulbere de oxid metalic, polimer expandat, fibre de sticlă și altele asemenea, și amestecul acestora încorporat într-o izolare termică. Alternativ, o compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată sub vacuum în izolarea termică. 1015 1020

Izolare electrică

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi încorporată într-o compoziție de polimer pentru utilizare ca izolație electrică.

Izolare acustică

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi încorporată ca material de umplură necompact în izolarea acustică. Alternativ, o compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi amestecată cu un alt material, cum este celuloza sau un polimer expandat, și această combinație poate fi încorporată ca material de umplură în izolarea acustică. 1025

Utilizări ca aditivi sub formă de macroparticule

Compozițiile de gel, conform prezentei invenții, pot fi utilizate ca aditivi sub formă de macroparticule, cum sunt agenții de îngroșare, netezitori de formare, materiale de umplură sau agenți de rigidizare. Exemple din fiecare includ următorii agenți după cum sunt redați mai jos: 1030

Agenți de îngroșare

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca un agent de îngroșare în compoziții de pigmenți și cerneluri de imprimare. Compozițiile de gel, netoxice, conform prezentei invenții, pot fi utilizate, de asemenea, ca un agent de îngroșare în produse alimentare. 1035

RO 117596 B1

Netezitori de formare

1040 Termenul de "netezitor de formare" sau "agent de netezire" se referă la o compoziție care va lustrui sau va uniformiza finisajul unei vopsele, lac sau film. O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca un agent de uniformizare pentru lacuri, emailuri semilucioase, vopsele de email sau filme de vinil.

Materiale de umplură

1045 O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca un material de umplură în lianți, adevizi și compoziții de cauciuc natural sau sintetic.

Agenți de rigidizare

1050 O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată de asemenea, ca un agent de rigidizare în compoziții de polimer, cum sunt garnituri turnate de ferodo și în compoziții de cauciuc natural sau sintetic.

Adsorbant

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca material pentru adsorbție de lichide, gaze sau vapori.

Material de suport pentru catalizatori

1055 O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca suport de bază pentru metale pulverizate sau materiale catalitice pe bază de oxid metallic.

Membrane

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca un material pentru separări selective de lichide, gaze sau vapori.

1060 *Filtre*

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată ca material de filtrare pentru macroparticule.

Detectori de radiații

1065 O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată, pentru a detecta radiații într-un detector de radiații cum este detector de radiație Cherenkov.

Acoperiri rezistente la caldura

O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată, sub formă de film subțire, ca un strat de protecție termică.

Izolatori electrici cu K scăzut

1070 O compoziție de gel, conform prezentei invenții, poate fi utilizată la materiale dielectrice ca un material cu constantă dielectrică scăzută.

Așa cum este recunoscut de către specialiștii în domeniu, din lista de aplicații de mai sus, compozițiile de gel, conform prezentei invenții, pot fi utilizate în multe, dacă nu în toate aplicațiile în care se utilizează compozițiile de gel. Se va înțelege, de asemenea, că lista de mai sus nu este o listă exhaustivă, dar în principal este reprezentativă pentru multe utilizări potențiale pentru compozițiile de gel, conform prezentei invenții.

1075

Revendicări

1080 1. Compoziție de gel care cuprinde un gel de oxid metallic și o componentă carbonică aleasă din grupul format din negru de fum, fibră de carbon, carbon activat, carbon grafitic și amestecuri ale acestora, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică are atașată cel puțin o grupă organică care cuprinde (a) cel puțin o grupă aromatică sau cel puțin o grupă alchil C₁-C₁₂ și (b) cel puțin o grupă ionică, cel puțin o grupă ionizabilă sau un amestec

1085 dintre o grupă ionică și o grupă ionizabilă, în care cel puțin o grupă aromatică sau cel puțin o grupă alchil C₁-C₁₂ a grupei organice este atașată direct la numita componentă carbonică.

RO 117596 B1

2. Compoziție de gel conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** grupa organică cuprinde o grupă sulfofenil sau o sare a acesteia, un carboxifenil sau o sare a acestuia, sau amestecuri ale acestora.
3. Compoziție de gel conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că** grupa organică cuprinde *p*-sulfofenil sau o sare a acestuia. 1090
4. Compoziție de gel conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** grupa ionică sau ionizabilă cuprinde un acid carboxilic sau o sare a acestuia, un acid sulfonic sau o sare a acestuia, o sare cuaternară de amoniu sau amestecuri ale acestora.
5. Compoziție de gel conform revendicărilor 1 și 4, **caracterizată prin aceea că** grupa ionică sau ionizabilă cuprinde un acid etan sulfonic sau o sare a acestuia. 1095
6. Compoziție de gel conform revendicărilor 1...5, **caracterizată prin aceea că** gelul de oxid metalic cuprinde silice, oxid de titan, alumina sau amestecuri ale acestora.
7. Compoziție de gel conform revendicărilor 1 și 6, **caracterizată prin aceea că** gelul de oxid metalic este silicea. 1100
8. Compoziție de gel conform revendicărilor 1...7, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică cuprinde negru de fum.
9. Compoziție de gel conform revendicărilor 1...8, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică cuprinde 1...50% din greutatea compoziției.
10. Compoziție de gel conform revendicărilor 1 și 9, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică cuprinde 10...20% din greutatea compoziției. 1105
11. Compoziție de gel conform revendicărilor 1...8, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică cuprinde 50...99% din greutatea compoziției.
12. Compoziție de gel conform revendicărilor 1 și 11, **caracterizată prin aceea că**, componenta carbonică cuprinde 75...85% din greutatea compoziției. 1110
13. Compoziție de gel conform revendicărilor 1...12, **caracterizată prin aceea că** se aplică pentru izolații termice.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Hăulică Mariela**

Examinator: **ing. Georgescu Mirela**

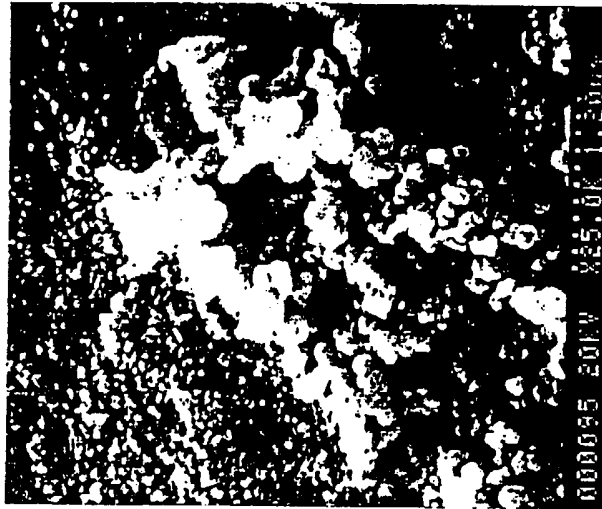


Fig. 2

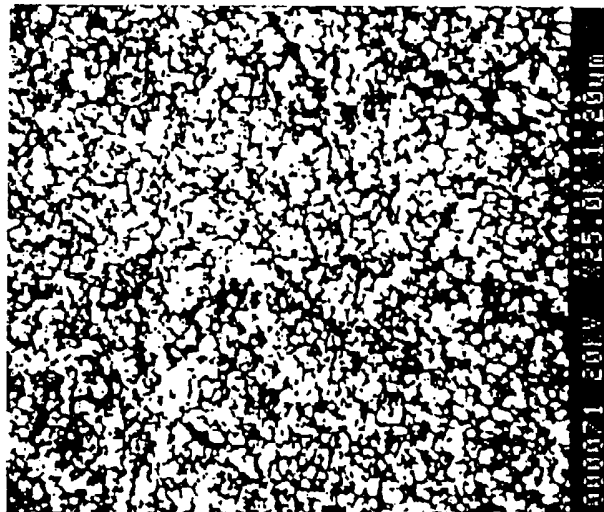


Fig. 1

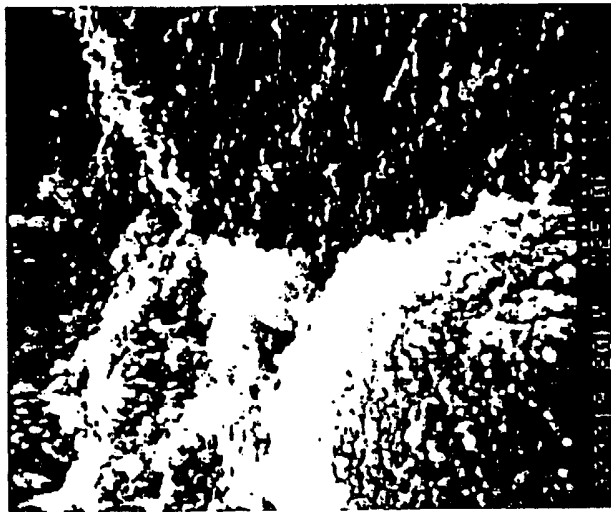


Fig. 4

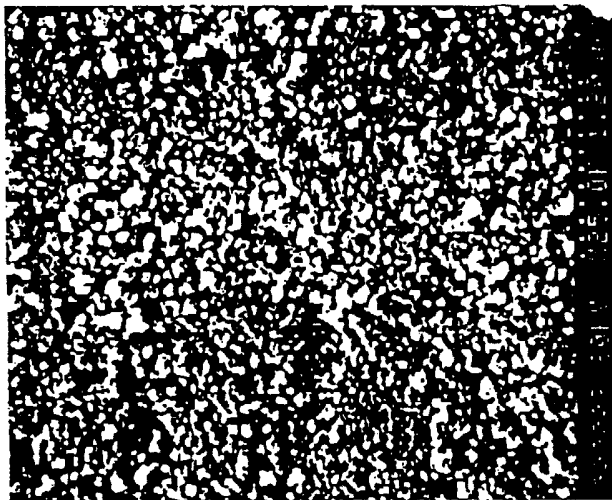


Fig. 3

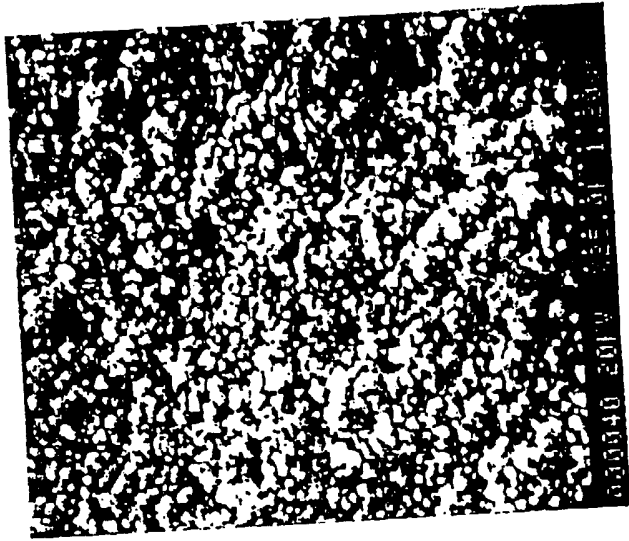


Fig. 6

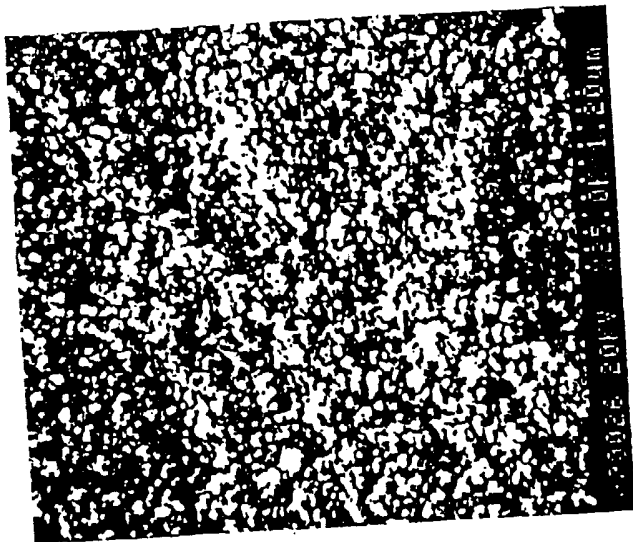


Fig. 5

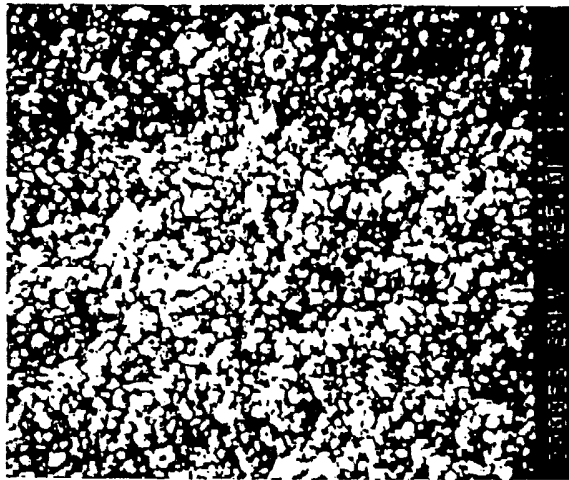


Fig. 8



Fig. 7