

P.- 6557
Case 43.391.-



182219

- 9 FEB. 1948

182219

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA

por VEINTE años
a nombre de JOHN B. PIERCE FOUNDATION, entidad norteamericana,
establecida en 40 West 40th Street, Nueva York, N.Y. ESTADOS
UNIDOS DE AMERICA, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LAS COMPOSICIONES
"DE MATERIA"

Este invento se refiere a tetraortosilicatos de
grupos arílicos y a los métodos para hacerlos, y a su em-
pleo como medios de transporte de calor a alta temperatu-
ra.



182219

Muchas sustancias que tienen puntos de ebullición superiores al del agua han sido propuestas para ser usadas en lugar del agua y del vapor de agua como medios de transporte de calor. De estas varias sustancias, sólo han tenido cierto uso comercial significativo, algunos metales de bajo punto de fusión, tales como el mercurio y el plomo, y aleaciones tales como el metal de Wood, mezclas de sales fundidas (por ejemplo "H.T.S."), fracciones del petróleo de alto punto de ebullición, y óxido de difenilo, y ciertas mezclas de estas sustancias (en particular las "Dowtherms"): su uso está limitado por las desventajas inherentes a cada una de estas sustancias. Por ejemplo, el mercurio es muy costoso y sus vapores son tóxicos; las mezclas de sales fundidas tienen puntos de solidificación relativamente altos (por ejemplo 108.08°C) y su empleo está así restringido a condiciones de temperatura considerablemente superiores a la temperatura de ebullición del agua, y no pueden ser empleadas en fase de vapor como medio de transporte de calor; esencialmente todo lo mismo es aplicable al plomo y al metal de Wood; las fracciones del petróleo están restringidas por sus límites de temperaturas superiores y no entrarán en ebullición sin descomposición, además, presentan riesgos de incendio, aunque se las ha empleado más extensamente que otros medios de transporte de calor no acuoso. Aunque las composiciones del tipo de óxido de difenilo están exentas en grado considerable de estas desventajas, las mismas dejan algo de desear en su gama de aplicabilidad, ya que se solidifican a/o cerca de la temperatura ambiente y



182219

a temperaturas altas, por ejemplo alrededor de 371° C, deben ser usadas bajo una presión considerable, tal como la de 7203 kg/cm^2 .

De acuerdo con el presente invento es posible producir, de manera económica, un tipo especial de compuestos químicos que son útiles no solamente para varios fines industriales, sino también, y especiales como medio de transporte de calor, que permanecen líquidos a una gama de temperaturas sumamente amplia, a la presión atmosférica y que además pueden ser elevados por encima del punto de ebullición y los vapores usados en los procedimientos de transportes de calor.

El tipo de compuestos a que se refiere este invento es el de los tetraortosilicatos de grupos arílicos que son formados típicamente por la reacción entre el tetracloruro de silicio (Cl_4Si) y aquellos fenoles cuyo único grupo reactivo con respecto al Cl_4Si es un único grupo $-\text{OH}$. Por lo tanto están comprendidos únicamente los fenoles monohídricos. Estos pueden no tener sustituyentes (el mismo fenol) o tener uno o más sustituyentes que sean no reactivos con respecto al Cl_4Si , por ejemplo, grupos metilo (los cresoles u otros grupos que pueden formar un anillo o anillos adicionales (los naftoles, etc.)). Por lo tanto, la reacción puede representarse en general por la ecuación siguiente:



en la cual ROH es un fenol monohídrico (es decir un grupo arílico oxhidrilo) y R es portante un grupo radical arílico



182219

5 correspondiente a dicho fenol monohidrico. El grupo arilico puede estar no substituido, por ejemplo, será C_6H_5 , cuando ROH es fenol, o puede tener grupos orgánicos substituyentes unidos a los carbonos del anillo, como en los cresoles y guayacoles, siempre que estos grupos substituyentes no sean reactivos en las condiciones del procedimiento.

10 Al llevar acabo la preparacion de los tetraortosilicatos de grupos arilicos de acuerdo con este invento se mantienen condiciones cuidadosamente reguladas con el fin de asegurar una buena produccion y evitar la formacion de subproductos indeseables. En particular, el presente procedimiento utiliza un exceso considerable de fenol (por lo menos un 50 % de exceso) sobre lo que se requiere teoricamente para reaccionar con el Cl_4Si , y los pasos, los tiempos y las temperaturas de la reaccion son reguladas de manera tal que el producto final de tetraortosilicato de grupo arilico esta substancialmente libre de subproductos indeseables y de que sean salvados substancialmente los efectos de cualquier reaccion lateral. Los detalles de este procedimiento seran descritos ahora mas totalmente en los ejemplos siguientes, que deben considerarse mas bien ilustrativos que limitativos.

25 **EJEMPLO I - Preparacion de tetraortosilicato de fenilo**

Se funden 400 gramos de fenol y se vierten en un matras dotado de un condensador de reflujo y una torre de cloruro de calcio. 120 gramos de Cl_4Si , filtrados, se agre-



182219

gan gota a gota al fenol, en un periodo de varias horas, agitando continuamente a la mezcla, la cual se mantiene a una temperatura suficiente para impedir cualquier cristalización substancial del fenol, pero inferior a la del punto de ebullición del Cl_4Si (57°C). La relación molecular del fenol al Cl_4Si es por lo tanto de 6 a 1, o sea de un exceso de 50% de fenol. Se deja reposar la mezcla durante cerca de 24 horas con el fin de dar tiempo a que la reacción continúe hasta un punto en que substancialmente todo el Cl_4Si se haya sumido, y luego es elevada la temperatura hasta cerca de 60°C . y mantenida en ese valor durante 8 horas. Este paso de calentamiento favorece presumiblemente la reacción del exceso de fenol con los fenoxisilicatos de silicio que pudieran haberse formado, para producir cantidades adicionales del tetraortosilicato de fenilo. Luego es elevada gradualmente la temperatura durante otro período de 8 horas hasta 230°C ., tiempo durante el cual se completa la reacción. La mezcla de la reacción es luego pasada a un recipiente adecuado y destilada a la presión atmosférica por medio de un condensador atmosférico. Cualquier parte de Cl_4Si que quedó sin reaccionar (corrientemente no queda nada) y cual parte de ácido clorhídrico remanente de la reacción, son de esta manera eliminados junto con la mayor parte del exceso de fenol, y el destilado consiste, excepto en algún fenol residual, totalmente tetraortosilicato de fenilo. El fenol residual puede ser separado por una destilación adicional. El tetraortosilicato de fenilo es un líquido aceitoso de color amarillento, que tiene una destilación (Engler) de $407\text{--}408^\circ\text{C}$. El rendimiento del pro-



182213

cedimiento anterior es de 204 gramos o sea igual a un 75% del teórico. Las propiedades del producto son las siguientes:

| | | |
|----|----------------------|---|
| 5 | Destilación (Engler) | 407-408°C, |
| | Punto de fusión | 48°C después de la recristalización con benceno |
| | Calor específico | 0.56 a temperaturas superiores a la de ebullición de 150°C; 0,25 en estado sólido; |
| 10 | Calor latente | calculado por la regla de Trouton: 14.070 cal. mg/mol; 35,2 cal. gm/mm. |

15 Fácilmente soluble en benceno, xileno, éter de petróleo, acetona y en los disolventes orgánicos más corrientes. Insoluble en agua (se hidratiza en cierto grado). Una muestra de tetraortosilicato de fenilo se colocó en un recipiente de vidrio y se mantuvo en el punto de ebullición en una atmósfera de nitrógeno a una presión de cerca de 25,4 mm. de mercurio durante seis semanas, y usando una larga columna de aire encima del líquido para disminuir las pérdidas por evaporación. Durante ese tiempo el punto de ebullición cayó ligeramente al principio y se estacionó en 396°C. 2°C. No había evidencia apreciable de descomposición durante este prolongado periodo de calentamiento, aunque hacia el final, el líquido se hizo algo más viscoso y tendió a resinificarse cuando se le enfrió.

EjemPlo II - Preparación de tetraortosilicato de cresilo

324 gramos de cresol U.S.P se hacen reaccionar con



182219

-9F8

85 gramos de Cl_4Si , como en el Ejemplo I, excepto que, dado que el cresol es líquido a temperatura ambiente, no se necesita ningún calentamiento para matener líquidos a los reactivos. La relación molecular del cresol al Cl_4Si es de 6 a 1, o sea de un 50% de exceso de cresol. Se deja reposar la mezcla de la reacción y luego es calentada, como en el Ejemplo I, después de lo cual el producto de la reacción es destilado análogamente pero con preferencia, a una presión reducida (por ejemplo 3 mm. de mercurio). El ortosilicato producido de manera este es un líquido aceitoso de color amarillo anaranjado; el rendimiento es de un 62% del teórico. Las propiedades del producto son las siguientes:

| | |
|----------------------|---|
| Destilación (Engler) | 426-430°C. |
| Punto de fusión | permanece líquido (peso viscoso a 65°C.) |
| Calor latente | calculado por la regla de Trouton: 14.721 cal./mo.; 32.3 cal./gm. |
| Calor específico | 0.43 |

Soluble en benceno, acetona, eter de petróleo, y en la mayor parte de los disolventes orgánicos insolubles en agua.

Una muestra del tetraortosilicato de cresilo así producido fué colocada en un recipiente de vidrio y mantenida en el punto de ebullición en la misma manera como la describe en conexión con el compuesto de fenilo descrito en el Ejemplo I. En un periodo de cuatro semanas el punto de ebullición se mantuvo a 385°C. 3°. Como en el caso del com-



182219

puesto de fenilo correspondiente, no hubo evidencia de descomposición apreciable, y si una ligera tendencia del líquido, hacia el final del periodo, a reasignificarse al enfriarlo.

5 Pueden usarse métodos similares a los descritos en los ejemplos I y II para preparar otros tetraortosilicatos de grupo arílicos. Sin embargo, debido al punto de ebullición relativamente bajo del Cl_4Si , es ventajoso en general emplear un disolvente para el fenol cuando el fenol tiene un punto de fusión superior al punto de ebullición del SiCl_4 , con el fin de que la reacción pueda ser llevada a cabo en fase líquida a una temperatura bastante baja. De esta manera cuando el fenol es naftol, puede usarse como disolvente eter etílico. Por supuesto, el disolvente no debe reaccionar con los reactivos y los productos y preferentemente deberá ser tanto un disolvente para el Cl_4Si como para el fenol.

10

15

No es necesario utilizar compuestos simples puros, como los fenoles, para llevar a cabo este procedimiento. De esta manera, en el Ejemplo II, puede usarse ácido cresílico corriente (una mezcla de varios cresoles y algunos fenoles). Sin embargo, es preferible que cualquiera de tales materiales impuros esté libre de cualquier sustancia que efectuaría desfavorablemente la reacción.

20

Es evidente por las propiedades de los tetraortosilicatos de fenilo y cresol, descritas anteriormente, que estos compuestos pueden utilizarse como medios de transporte de calor. Presentan especiales ventajas sobre los compues-

25



182219

tos conocidos para este propósito, por sus elevados puntos de ebullición a la presión atmosférica (396°C . y 385°C . ó 745°C . y 725°F . respectivamente), los cuales son, en lo que estoy enterado, bien superiores al de cualquier substancia orgánica normalmente líquida o que pueda ser licuada por calor sin descomposición. Estos puntos de ebullición son aún superiores al del mercurio (357°C) y entre los de las substancias que se emplean como medio de transporte de calor, sólo son superados por los de algunas mezclas de sales fundidas o metales fundidos, los cuales, como ya se estableció, tienen puntos de fusión bastantes altos y son sólidos a temperaturas corrientes y aun a las superiores a la de ebullición del agua.

Estos nuevos medios de transportes de calor pueden ser usados ventajosamente, por ejemplo, en contacto de transmisión indirecta de calor, con substancias que se desea calentar. De esta manera, pueden ser calentados de cualquier modo adecuado por ejemplo, en una caldera y ser llevados luego al sitio donde se halla la substancia a ser calentada y puestos en contacto de intercambio de calor con la misma en cualquier dispositivo adecuado; siendo luego llevados de vuelta a la caldera los medios de transmisión de calor enfriados para ser calentados nuevamente.

Otra característica digna de consideración del tetraortosilicato de cesio es muy bajo punto de fusión. No se solidifica aun a la temperatura de solidificación de mezclas corrientes de CO_2 sólido y disolventes orgánicos (alrededor de -65°C .) y por consiguiente es líquido en una



182219

gama de temperatura de por lo menos 450°C . (810°F), a la presión atmosférica, límites que no son superados por ningún líquido orgánico del cual yo tenga conocimiento.

De aquí que el tetraortosilicato de cresilo pueda ser usado como un medio de transporte de calor no solamente para operaciones a alta temperatura sino también con temperaturas medias y aun en procedimientos corrientes de intercambio de calor a baja temperatura, sin solidificación en el sistema.

Sin embargo, el tetraortosilicato de fenilo es sólido a temperatura ambiente y debe ser mantenido por encima de aproximadamente 48°C . (cerca de 118°F .) para evitar que se solidifique.

Se ha notado también, como se mencionó antes, que los tetraortosilicatos de fenilo y cresilo tienen una tendencia a la resinificación, si se mantienen en el punto de ebullición durante algunas semanas.

Se ha encontrado ahora además, que de acuerdo con el presente invento, la tendencia hacia la resinificación puede ser eliminada en su mayor parte, sino totalmente, utilizando mezclas de distintos tetraortosilicatos de grupos arílicos y aún con otros silicatos orgánicos compatibles. Además, empleando tales mezclas los puntos de solidificación (Fusión) de los tetraortosilicatos de grupos arílicos de fusión más alta, pueden ser reducidos lo suficiente de manera tal que no se solidifiquen aun a temperatura ambiente.

Por ejemplo, cuatro partes en peso de tetraortosilicato de fenilo y una parte de tetraortosilicato de cresi-



182219

lo, son mezcladas y calentadas hasta la ebullición. Esta mezcla queda permanentemente líquida a temperaturas inferiores a la de por lo menos aproximadamente 20°C ; ninguna parte de la misma cristaliza aun con el agregado de un cristal. Tal mezcla fué mantenida en el punto de ebullición a la presión atmosférica durante dos meses sin indicación alguna de descomposición o resinificación. El punto de ebullición durante este período fué de $337^{\circ} \text{C} + 5^{\circ} \text{C}$.

Si se desea, puede utilizarse más tetraortosilicato de cresilo, aun hasta un 100 % de la mezcla total, más si la cantidad de tetraortosilicato de cresilo es mucho menor que la dada (es decir, mucho menor del 20 % del total) hay una tendencia creciente del tetraortosilicato de fenilo a cristalizarse a las temperaturas bajas. De esta manera, con un 15 % o menos de tetraortosilicato de cresilo, parte del compuesto de fenilo cristaliza a temperatura ambiente por lo menos al agregarle un cristal.

De modo análogo, otros silicatos orgánicos compatibles pueden ser mezclados con cualquiera de los tetraortosilicatos de grupos arílicos o con mezcla de los mismos.

De esta manera, cuando 15 partes en peso de tetraortosilicato de etilo $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ son mezcladas con 84 partes de peso de tetraortosilicato de fenilo, y la mezcla es calentada la misma queda permanentemente líquida a temperatura ambiente aun al agregarle un cristal. Tal mezcla, mantenida en el punto de ebullición durante más de seis semanas, no mostró ningún signo de descomposición ni de resinificación.

El punto de ebullición durante este período fué de $371^{\circ} \text{C} + 10^{\circ} \text{C}$. Cualquier reducción substancial en la propor-



182219

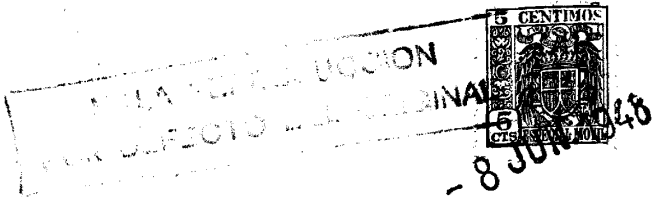
ción del tetraortosilicato de etileno tiene como resultado una mayor parte o menor cristalización del tetraortosilicato de fenilo a temperatura ambiente.

5 Otros silicatos orgánicos, tales como otros tetraortosilicatos de grupos alquílicos, pueden ser usados en la misma forma que el de tetrasilicatos de etileno, para realizar el presente invento, en tanto los mismos sean compatible con los tetraortosilicatos de grupos arílicos descritos en esta memoria, en las condiciones impuestas.

10 En la preparación de los tetraortosilicatos de grupos arílicos, pueden ser usadas otras materias primas aparte del Cl_4Si . De esta manera, pueden ser usados como materia prima para reaccionar con los fenoles otros tetrahaluros de silicio, tal como el Br_4Si . Además, algunos de los productos intermedios ya mencionados en el Ejemplo I, por ejemplo, los haluros de silicio oxiarílicos pueden ser hechos reaccionar con los fenoles para dar los tetraortosilicatos de grupos de arílicos de este invento.

15 20 Debe entenderse que esta exposición tiene un fin ilustrativo y pueden hacerse varios cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu del invento puesto de manifiesto en las reivindicaciones adjuntas.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de America el 12 de Abril de 1941, bajo el número 388,297, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial, y a los derivados de los Decretos de Moratoria de 7 de Febrero y 4 de Julio de 1947.



182219

- o - N O T A - o -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de materia caracterizada porque estas comprenden principalmente tetraortosilicatos de fenilo junto con una cantidad menor pero substancial de tetraortosilicato de cresilo.
- 10 2º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de materia caracterizadas porque comprenden principalmente un tetraortosilicato de grupos arílicos que tiene la fórmula $(RO)_4Si$ en la cual R es un grupo arílico que corresponde a un fenol monohídrico de la fórmula ROH,
- 15 y una cantidad menor de otro silicato orgánico miscible con el mismo bajat el punto de fusión, siendo elegido este último silicato de un grupo que consiste en tetraortosilicatos de grupos arílicos que tienen la fórmula recién definida y en tetraortosilicatos de grupos alquílicos.
- 20 3º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de materia caracterizadas porque comprenden principalmente el tetraortosilicato de fenilo y una cantidad menor de un silicato alquílico miscible con el mismo.
- 4º.- En un procedimiento para transmitir calor



182219

5 a fluidos en contacto indirecto con material transmisor de calor, el paso de emplear como material de transmisión de calor un tetraortosilicato de grupos arílicos que tiene la fórmula $(RO)_4Si$, en la cual R es un grupo arílico que corresponde a un fenol monohídrico de la fórmula ROH.

5º.- En un procedimiento para transmitir calor a fluidos en contacto indirecto con material transmisor de calor, el paso de emplear como material transmisor de calor el tetraortosilicato de cresilo.

10 6º.- Mejoras introducidas en los medios de transporte de calor que consisten principalmente en silicatos orgánicos compatibles elegidos entre el grupo formado por tetraortosilicatos de grupos alquílicos y tetraortosilicatos de grupos arílicos, teniendo estos últimos la fórmula $(RO)_4Si$ en la que R es un grupo arílico que corresponde a un fenol monohídrico de la fórmula ROH, siendo por lo menos uno de dichos silicatos orgánicos compatibles uno de dichos tetraortosilicatos de grupos arílicos.

15 7º.- En el procedimiento para transmitir calor a fluidos en contacto indirecto con material transmisor de calor, el paso de emplear como material transmisor de calor una composición que consiste en principalmente en una pluralidad de silicatos orgánicos compatibles elegidos entre el grupo formado por los tetraortosilicatos de grupos alquílicos y los tetraortosilicatos de grupos arílicos, teniendo estos últimos la fórmula $(RO)_4Si$, en la cual R es un grupo arílico que corresponde a un fenol monohídrico de la fórmula ROH, siendo por lo menos uno de dichos silicatos orgáni-



182219

cos compatible uno de dichos tetraortosilicatos de grupos
arilicos.

8º.- Mejoras introducidas en las composiciones
de materia.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por
una sola cara.

Madrid P. A. 8 JUN. 1948

Alberto de Elzaburu
Por Poder

RELAZADO
POR DEFECTO DEL ORIGINAL