

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



186511

186511

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE

UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A
FAVOR DE DON FERNAND DE MASY, DE NACIONALIDAD BELGA,
RESIDENTE EN VIGO, Plaza de Compostela, 28-1ª

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁ-
NICOS DE SILICIO"

-----oOo-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de
obtención de compuestos orgánicos de silicio.

Según el presente invento se propone un procedimien-
to para la producción o fabricación de compuestos orgáni-
5 - cos de silicio, el cual comprende el caldeo de un éster
del ácido ortosilícico con un compuesto orgánico que por
lo menos contiene un grupo hidroxilo reactivo.

El compuesto orgánico que contiene al menos un grupo
hidroxilo reactivo, es con frecuencia un éster natural o
10 - sintético de un ácido graso elevado (por ejemplo un ácido



graso que lleva en la molécula seis o más átomos de carbono) que contiene grupos hidroxilo en el radical alcohólico, por ejemplo mono y diglicéridos, o una cera o resina natural o sintética.

- 5 - La reacción puede llevarse a cabo con refrigerante de reflujo y en presencia o ausencia de un disolvente. Puede verificarse también al vacío o bajo presión e igualmente puede también utilizarse un catalizador polimerizador (es decir de condensación).
- 10 - Las proporciones de los diferentes agentes químicos utilizados, la temperatura y la duración del caldeo dependen de las propiedades perseguidas en el producto resultante y de las características de los mismos reaccionantes, pero en general, cuanto mayor es la duración del caldeo y más
- 15 - alto el punto de ebullición del éster silícico y la temperatura, mayor es el peso molecular del producto. Por lo que toca a los ésteres del ácido ortosilícico, en la mayoría de los casos a causa de su constitución macromolecular, se emplean únicamente en pequeña cantidad, especialmente cuando
- 20 - se los obtiene de alcohol lo más absoluto posible y luego se polimerizan (éster americano) y cuando se los obtiene de alcoholes industriales (éster inglés).

El éster del ácido ortosilícico puede, por ejemplo, ser un silicato alquílico, un silicato alquílico condensado

25 - (por ejemplo hidrolizado) o un silicato alquílico parcialmente condensado, y por lo demás una mezcla de ésteres del ácido silícico puede emplearse también. Ejemplos específicos de compuestos adecuados son el tetrametoxisilano, tetratoxisilano, hexatoxidisiloxano, etiltriatoxisilano y

30 - butiltriatoxisilano. Los ésteres parcialmente condensados



86511

del ácido ortosilícico que pueden contener una cierta cantidad de agente condensante, pueden en el presente invento emplearse agregados a los ésteres ^{no} que contienen agente condensante y que son conocidos en el comercio como "ésteres puros".

Los más diversos materiales se comprenden dentro de lo perseguido por la expresión "compuesto orgánico conteniendo al menos un grupo hidroxilo reactivo". Entre estos materiales pueden, por ejemplo, mencionarse las grasas, ácidos grasos, ésteres, aceites, ceras o resinas. El ácido graso puede obtenerse de aceites vegetales como el aceite del grano de la uva, o aceite isano (aceite ogonkea); es conveniente que tengan la fórmula general $C_nH_{2n-y}O_2(OH)_y$, en que "n" es 18 o 22, "y" es un número entero de 1 a 6 inclusive, lo que equivale a decir que puede ser ácido mono, di, o trihidróxi-doestearico, y es preferible uno que tenga la fórmula general $C_nH_{2n-2}O_3$, como por ejemplo el ácido ricinoléico, el ácido isoricinoléico, el ácido ricinoláidico, el ácido ricínico, y el ácido graso del membrillo. El éster puede ser, por ejemplo, un éster de cualquiera de estos ácidos y puede estar parcial o totalmente esterificado y se presta el éster glicerílico, por ejemplo, en la forma de aceite de ricino que contiene los triglicéridos del ácido ricinoléico. El aceite puede ser por ejemplo, soplado, especialmente si la oxidación se efectúa con aire húmedo, deshidratado, clorado o sulfurado. Son convenientes resinas, por ejemplo la goma laca, copal del Congo (o gomas de la misma familia), copal fundido del Congo (pirocopal), éster de copal del Congo, resinas paraalquiladas de fenol-formaldehido, o resinas parcialmente esterificadas de ftalato de glicerido, bien, puras o modificadas. La regla



186511

que debe seguirse respecto a estos u otros compuestos orgánicos para el presente invento, es la de que deben contener por lo menos un grupo hidroxilo reactivo. Por lo demás, pueden poseer más de un grupo hidroxilo reactivo e incluso pueden poseer un grupo o grupos reactivos distintos al grupo hidroxilo, y pueden ser de procedencia natural o sintética.

El invento se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos, aducidos exclusivamente para explicarlo.

Ejemplo 1

10 - 100 partes en peso de aceite de ricino de primer prensado claro como el agua, se mezclan con 16 partes de un tetraetoxi-silano parcialmente condensado (etilsilicato inglés que contiene aproximadamente 40% de SiO_2) y luego se calienta gradualmente. La reacción comienza a 230°C y puede dete-

15 - nerse cuando se ha alcanzado una temperatura de 275°C. Si la reacción se lleva a cabo a 280°C, el aceite se torna espeso y se gelifica. Los geles forman un polímero muy pálido, análogo al caucho y que puede utilizarse como caucho o como sustituto artificial.

20 - El gel es muy parecido al gel del aceite de "tung", posee una consistencia seca y es soluble en resina.

Las propiedades de este polímero pueden variarse cambiando las proporciones de cualesquiera de los reaccionantes.

Ejemplo 2

25 - 100 partes en peso de aceite de ricino de primer prensado, claro como el agua, se mezclan con 8 partes tetraetoxi-silano parcialmente condensado (etilsilicato inglés conteniendo aproximadamente 40% de SiO_2) y luego se calienta gradualmente. La mezcla se torna perfectamente clara a 180°C.

30 - y la reacción comienza a 240°C con eliminación de espuma, y

186511



se detiene a 290-300°C.

Se obtiene un aceite espeso, pálido y muy brillante, con propiedades ligeramente secantes.

5 - El Índice de hidroxilo es pequeño comparado con el valor inicial, pero el aceite es todavía soluble en alcohol.

El aceite obtenido por este medio, puede por ejemplo, utilizarse para la producción de barnices, emulsiones, abri-llantadores, pinturas, esmaltes al horno, sustancias adhesivas, tintas de imprenta, materiales para recubrir, resinas sintéticas, linóleo, hule, y como plastificador en la laca de 10 - celulosa y en las resinas de urea-formaldehído.

Las películas de celulosa que contienen este aceite, presentan buen brillo y se adhieren fuertemente a los meta-les, cristales y superficies cerámicas. El empleo de este 15 - aceite como plastificador reduce la transparencia a la luz ultravioleta y esta propiedad ofrece ventajas para la preparación de lacas a la nitrocelulosa ya que la absorción de los rayos ultravioletas por la cadena silicio-oxígeno prolonga la vida de la película de nitrocelulosa a la luz 20 - solar. Esta última película posee una resistencia al agua y al calor superior a aquella en que, como plastificador, se emplea un aceite de ricino soplado.

Las emulsiones hechas con este aceite son más estables que las obtenidas con aceite de ricino bruto o soplado.

25 - Las propiedades de este aceite pueden variarse cambiando las proporciones de cualquiera de sus componentes.

Ejemplo 3

100 partes en peso de aceite de ricino deshidratado (7 pesos) se mezclan con 4 partes de un tetractoxisilano 30 - parcialmente condensado (etilsilicato inglés conteniendo



aproximadamente 40% de SiO_2) y se tratan como en el ejemplo 2.

El aceite obtenido presenta todas las cualidades características de un producto similar al aceite de "túng".

- 5 - El valor del hidroxilo es mucho menor que el del aceite de ricino deshidratado y sus propiedades secantes, su resistencia al agua y al calor son mucho más elevadas.

Ejemplo 4

- 10 - 100 partes en peso de aceite de ricino deshidratado (30 poises) se mezclan con 2 partes de un tetraetoxisilano parcialmente condensado (etilsilicato inglés conteniendo aproximadamente 40% de SiO_2) y se trata como en el ejemplo 2.

Se producen aceites espesos con propiedades similares al obtenido en el ejemplo 3.

- 15 - El hecho de que el éster silícico reaccione con aceite de ricino deshidratado parece indicar la presencia de grupos hidroxilo residuales en el aceite y explica porqué el aceite de ricino deshidratado no es un aceite secante tan satisfactorio como razonablemente podría esperarse. La
- 20 - presencia de grupos hidroxílicos en el aceite afecta las propiedades secantes del mismo, la resistencia de la película al agua y hace las películas más blandas después de secadas.

- 25 - El tratamiento del aceite de ricino deshidratado con un éster silícico suprime estos inconvenientes y mejora grandemente dicho aceite a causa de actuar sobre las sustancias hidroxílicas y provocar la eliminación de los grupos hidroxilo remanentes.

Ejemplo 5

- 30 - Los monoglicéridos de los ácidos grasos elevados han

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

7
1 865 1 1



1948

adquirido una importancia industrial cada vez mayor no solo por su empleo en la preparación de resinas alquiflicas, sino también a causa de su poder de disminuir la tensión interfacial en una superficie intermedia de agua y aceite,
5 - debido a la fuerte polaridad de toda la molécula.

Este poder de alterar la tensión interfacial los hace muy provechosos como agentes emulsionantes. Desgraciadamente la mayoría de los llamados "monoglicéridos" que se encuentran en el comercio, no son estables a la temperatura del local y se tienen que mantener a temperaturas moderadas (60-
10 - 70°C).

El procedimiento del siguiente invento suprime todas estas dificultades.

100 partes en peso de un "monoglicérido de linaza" (un
15 - éster parcial de ácido graso de aceite de linaza y glicerina) se mezclan con 21,6 partes de un tetraetoxisilano parcialmente condensado (etilsilicato inglés conteniendo alrededor de 40% de SiO_2) y se calienta progresivamente. Entre 160° y 230° tiene lugar una reacción violenta y el producto
20 - final es un material pálido y brillante, estable en cualesquiera condiciones.

Se ha descubierto, además, que la presencia de la cadena silicio-oxígeno en cualquier éster parcial de un ácido monobásico y un alcohol polihídrico no solo mejora el poder
25 - emulsionante, sino que también aumenta la estabilidad de las emulsiones obtenidas.

Otra característica de este nueva reacción es que los ésteres parciales así tratados adquieren propiedades secantes y de producción de película y pueden utilizarse en esmaltes
30 - al horno y a la estufa, como plastificantes en resinas de

186511



urea-formaldehído o en otros materiales de recubrimiento.

Cuando el monoglicérido de linaza y de silicio-oxígeno contiene todavía un grupo hidroxilo libre, puede reaccionar con cualquier ácido polibásico para formar un producto más esterificado que puede incorporarse a lacas de celulosa o emplearse como barniz.

Las propiedades de estos compuestos pueden variarse cambiando las proporciones de cualquiera de sus componentes.

Ejemplo 6

10 - 100 partes en peso de un producto de condensación p-terciario-butil-fenol-formaldehído se mezclan con 40 partes en peso de un tetraetoxisilano parcialmente condensado (conteniendo alrededor de 40% de SiO₂) y se calienta gradualmente. La reacción tiene lugar a 160°C y el producto resultante puede emplearse en el aislamiento eléctrico y en esmaltes de alta calidad al horno o a la estufa.

Las proporciones del éster silícico y de la resina artificial pueden variarse para comunicar más o menos flexibilidad, y el aumentar la cantidad de éster silícico proporciona un producto más líquido que es más resistente al fuego o más refractario.

Como resina artificial pueden utilizarse cualesquiera productos de condensación del alquil-fenol-formaldehído, cualesquiera productos de condensación del fenol-aldehído, resinas, de alcoholes polihídricos y ácidos dicarboxílicos aromáticos y en general, todas las resinas conocidas capaces de endurecerse, por ejemplo, resinas de urea-formaldehído.

Ejemplo 7

La adición de un pequeño porcentaje, por ejemplo, de 1 ó 2% de éster silícico a cualquier resina de ftalato de gli-

186511

- 9 -

186511



cerilo con caldeo tiene el resultado de un catalizador endurecedor y estabiliza la viscosidad de la resina en recipientes abiertos.

5 - La resistencia al agua y al calor, el lustre, la propiedad secante y la adhesión a la película se aumentan considerablemente con este proceso.

Las proporciones del éster silícico empleadas dependen de la composición de los reaccionantes y del grado de esterificación de la resina de ftalato de glicerilo.

10 - La temperatura de reacción depende del punto de ebullición de la mezcla de reaccionantes y de cómo se lleve a cabo el procedimiento, a presión reducida, o no.

Los compuestos que pueden prepararse según el presente invento, permiten utilizarse en la fabricación, por ejemplo,
15 - de barnices, pinturas, lacas, abrillantadores, composiciones de resina sintética, emulsiones, jabones, sustitutivos del caucho, plásticos, aceites, lubricantes, tintas de imprenta, linóleo, y materiales de recubrimiento.

NOTA

20 - En resumen: la presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1a.- Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos de silicio, el cual comprende el caldeo de un éster de ácido ortosilícico con un compuesto orgánico que contiene
25 - por lo menos un grupo hidroxilo reactivo.

2a.- Procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1, en que el éster de ácido ortosilícico es tetraetoxisilano.

3a.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, en que el compuesto orgánico que contiene al menos
30 - un grupo hidroxilo reactivo, es aceite de ricino.

186511

- 10 -



4a.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, en que el compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo reactivo, es un éster parcial de un ácido monobásico y un alcohol polihídrico.

5 - 5a.- Procedimiento, según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, en que el compuesto orgánico conteniendo al menos un grupo hidroxilo reactivo, es una resina de ftalato de glicerilo.

6a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANICOS DE SILICIO"

Según se describe en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Enero de 1949.