



194606

194606

COPIA REPRODUCIDA
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A
FAVOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD IN-
GLESA, RESIDENTE EN LONDON, S.W.1., (Inglaterra), 8, Wa-
terloo Place.

sobre:

"PERFECCIONAMIENTOS RELATIVOS A LA OBTENCION DE SILICATO
DE ETILO Y SU EMPLEO EN LA PRODUCCION DE MATERIALES REFRACTA-
TARIOS".

-----oO-----

El presente invento hace referencia a perfeccio-
namientos en la obtención de silicato de etilo de compo-
sición especial y muy adecuado para ser empleado en la pro-
ducción de materiales refractarios, particularmente en el
5 - moldeado de precisión, y al uso de este silicato de etilo
para tal fin.

Materiales refractarios de buena calidad pueden
obtenerse utilizando el silicato de etilo a modo de agente
aglutinante, por la mezcla de silicatos de etilo alcohóli-
10 - cos acuosos (a los cuales se ha añadido un agente de hidro-

194606



lisis para el silicato de etilo) con una sustancia refracta-
ria, como por ejemplo arcilla calcinada a fin de formar una
pasta o mezcla, dando a esta mezcla la forma que se desee,
un ladrillo o molde, por ejemplo, permitiendo al silicato de
5 - etilo el congelarse endureciendo de este modo el articulo mo-
delado y calentando el producto a una temperatura elevada a
la cual el hielo se convierte en silicio. Esto parece unir
las partículas de la sustancia refractaria fuertemente entre
sí formando un producto sólido y compacto. Deben tenerse en
10 - cuenta las Memorias Británicas Nos. 575.734, 604.698, 621.737
y 639.802.

La técnica es valor particular en el proceso lla-
mado de la cera perdida "lost wax" en el moldeado de preci-
sión. En este proceso se hace una pasta del modelo requeri-
15 - do siendo encastrado en la mezcla de la sustancia refracta-
ria y del silicato de etilo, el cual que solidifica la cera
al solidificarse el silicato de etilo. Seguidamente es calen-
tada la masa para fundir la cera y dejar un molde refracta-
rio en el cual se hecha el metal fundido. No es necesario
20 - del todo emplear la cera, siendo otras sustancias, tales co-
mo materiales plásticos fundibles, etc, también apropiados.
Al referirnos al proceso de la cera perdida se incluyen tam-
bién otras sustancias. Se hace también referencia al artícu-
lo Dunlop en el "Foundry Trade Journal" 75, (1945), 107.

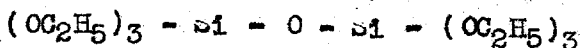
Aunque en este aspecto el silicato de etilo es men-
25 - cionado sin calificación alguna, existen de hecho gran número
de formas químicas en las cuales puede emplearse el silicato
de etilo. Este se prepara normalmente por la acción del sili-
cio tetracloruro sobre el alcohol de etilo, y la constitu-
30 - ción química del producto depende de diversos factores, tales



194606

como la cantidad de agua presente cuando tiene lugar la reacción. Así pues si se emplea un alcohol absoluto y las condiciones son anhidras, el producto resultante será un ortosilicato de etilo de la fórmula: $Si(OC_2H_5)_4$

- 5 - con lo cual si la cantidad de agua necesaria está presente se forman unos productos condensados, debido posiblemente a la hidrolisis parcial del ortosilicato que puede formarse primero. Así pues el producto más simple condensado sería:



- 10 - y muchas otras formas condensadas conteniendo sistemas del tipo



son entonces posibles, si se emplea un alcohol que contenga un 5% de agua por peso, se forma una mezcla de silicatos de etilo que varían desde el ortosilicato a los condensados más

- 15 - complejos, cada uno de los cuales contiene una proporción más elevada de silicio que el propio ortosilicato.

Se ha podido encontrar ahora que pueden obtenerse mejores resultados en la preparación de los materiales refrac-

- 20 - tarios si se usa un silicato de etilo que tenga una composición tal que destilando a la presión atmosférica de 8 a 16% de la misma por volumen, destile hasta 180°C y 39 - 55% por encima de 180°C, cuando la destilación se lleva a cabo sin

reflujo sustancial alguno y es continuada hasta el punto en que el residuo es una masa en forma de cola la cual, si se sigue calentando, se rompe para dar unos productos con punto de ebullición inferior. Este punto puede fácilmente apreciarse en la práctica por el descenso de temperatura de los vapores de destilación a causa de estos productos de degradación y de inferior punto de ebullición. La fracción que

- 30 - destila hasta los 180°C parece ser principalmente ortosilicato



194606

de etilo, el cual hierve aproximadamente a los 164°C, y la segunda fracción resulta ser principalmente la de los productos condensados que contienen dos o tres átomos de silicio respectivamente.

- 5 - Es necesario que la destilación se lleve a efecto sin reflujo alguno por la sencilla razón de que de otro modo la composición del silicato de etilo está expuesta a cambiar durante la destilación a tal grado que se interfiera en el ensayo. Un aparato adecuado para asegurar que no existe
- 10 - reflujo sustancial es el descrito en la serie D 86-46 de la Sociedad americana para ensayos de materiales en conexión con la destilación de productos petrolíferos.

- 15 - Empleando un silicato de etilo de esta composición particular en la producción de materiales refractarios se obtienen dos resultados notables. El tiempo de congelación de la pasta o mezcla que contenga silicato de etilo es relativamente corto, quizás menos de dos horas y media, obteniéndose igualmente una buena solidez en el material refractario formado y listo para la combustión. El tiempo preciso para
- 20 - la congelación dependerá naturalmente de ciertas condiciones y si por ejemplo el agente de hidrólisis empleado es un ácido tal como el ácido clorhídrico (vease Gogan y Setterstrom. Ind. Eng. Chem. 39 (1947). 1364) o una de las bases orgánicas descritas en las memorias inglesas núms. 575.752 y
- 25 - 612.622, pero es de desear que para esto sea corto, especialmente cuando se opera en fábricas en donde un largo retraso en lograr la congelación significa la disposición de espacio de almacenamiento en tanto tiene lugar la congelación. La solidez del producto al punto de combustión es particularmente
- 30 - importante en el moldeado de precisión de artículos complejos

194606



que necesitan moldes complicados que pueden estropearse por el manejo. Por tanto un molde de solidez insuficiente está expuesto a curvarse siendo la evitación de este alabeo uno de los problemas más importantes en el moldeado de precisión.

- 5 - La composición óptima para el silicato de etilo parece ser alrededor de un 12% por volumen destilando hasta los 180°C y cerca de un 48% destilando por encima de aquel, en las condiciones anteriormente indicadas, y con preferencia el silicato de etilo empleado da unos resultados dentro
- 10 - [±] 2% de estas cifras. Es decir, la composición preferida es de 10 - 14% destilando hasta los 180°C y 46 - 50% por encima de ella. El silicato de etilo no deberá contener, por supuesto, tal cantidad de ácido clorhídrico residual procedente de la producción de tetracloruro de silicio como para transformar
- 15 - esta determinación de su conveniencia. El ácido clorhídrico puede eliminarse por aireación y el contenido de ácido debiera ser menor de 0,1% por peso calculado como HCl. Es preferible una cantidad aproximadamente de 0,07%.

- Existen diversos métodos para la obtención de un
- 20 - silicato de etilo de la composición necesaria de acuerdo con el presente invento. Uno de los métodos consiste en hacer reaccionar el tetracloruro de silicio con alcohol de etilo que contenga un reducido tanto por ciento de agua en condiciones especiales de reacción que puede determinarse por una
- 25 - serie de ensayos, y utilizando por ejemplo una temperatura elevada, corto espacio de reacción y alcohol suficiente.

- Un método perfectamente bueno para llevar a cabo el proceso es el de añadir tetracloruro de silicio y alcohol de etilo que contenga de 5 a 6% de agua, rápida y simultánea-
- 30 - mente a una cantidad de silicato de etilo calentado de la

194606



composición requerida aproximadamente para actura como primario en la reacción suministrando calor a la mezcla de reacción. Se dan una serie de condiciones en el Ejemplo 1 y no existe dificultad alguna en adaptar las condiciones una vez

5 - se sabe que el producto requerido ha de tener las características definidas en esta memoria.

Otro método para obtener el deseado silicato de etilo es el de tomar un silicato de etilo preparado de un alcohol de etilo acuoso que contenga una cantidad excesiva de

10 - silicatos condensados (como sucede invariablemente si no se tiene especial cuidado en escoger las condiciones), ajustando la composición a la deseada por la adición de ortosilicatos de etilo que pueden prepararse del tetracloruro de silicio y alcohol de etilo anhidro.

15 - El presente invento va ilustrado por los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I .-

Un silicato de etilo de una composición dentro de los límites definidos en esta memoria fué preparado a base de

20 - alcohol de etilo y tetracloruro de silicio en la forma a continuación descrita.

107.6 galones de 64 O.P. de espíritu industrial metilado y 71.7 galones de tetracloruro de silicio fueron sometidos a reacción entre sí, añadiéndoles simultáneamente y lo

25 - más rápidamente posible a 5 galones de silicato de etilo a una temperatura, en el momento de empezar la reacción, de 45°C, y empleado para actuar como primario para la reacción. El silicato de etilo empleado fué uno de los de la composición antes mencionada como la mejor para los fines perseguidos por el presente invento, es decir aproximadamente de 12%

30 -

194606



por volumen de la misma destilado hasta los 180°C y a los 48% aproximadamente por encima.

5 - Se proporcionó calor al recipiente de reacción durante el proceso por medio de una camisa calorífica, aunque entonces y debido principalmente al carácter endotérmico de la reacción, la temperatura descendió aproximadamente a los 10°C. Cuando la adición de reactivos fué completada se calentó la mezcla de reacción hasta los 50-55°C y el ácido clorhídrico presente fué eliminado rápidamente por
10 - aireación.

Se continuó la aireación hasta que el contenido de ácido clorhídrico en la mezcla (calculado como HCL) fué menor de 0.1% por peso.

EJEMPLO 2.-

15 - Un ortosilicato de etilo crudo teniendo una composición tal de un 65% de la misma por volumen, destilada a la presión atmosférica hasta una temperatura de 180°C y 20% de ella por encima de los 180°C (en las condiciones anteriormente indicadas) se obtuvo por reacción del tetracloruro
20 - de silicio con el alcohol de etilo 74 O.P., conteniendo así una pequeña cantidad de agua.

El ortosilicato crudo de etilo fué empleado para ajustar la composición de una serie de ejemplos con un contenido inadecuado de ortosilicato de etilo, de suerte que el
25 - producto en cada caso que fué tal que 12 \pm 2% del mismo destilado hasta una temperatura de 180°C y 48 \pm 2% por encima de los 180°C.

Los productos eran especialmente adecuados para ser utilizados en la producción de materiales refractarios
30 - de acuerdo con el presente invento.



194606

EJEMPLO 3.-

Un silicato de etilo de una composici3n tal que
 cerca de un 12% por volumen destilaba hasta los 180°C y
 cerca de los 48% por volumen por encima de los 180°C, em-
 5 - pleando el criterio definido anteriormente se emple3 en
 la producci3n de un cilindro refractario para fines de en-
 sayo.

Se prepar3 una soluci3n mezclando entre s3 16 cc.
 de 64 O.P. de esp3ritu industrial metilado y 12cc. de una
 10 - soluci3n 3cida clorh3drica acuosa conteniendo 0.6 gramos
 de HCl por litro, y 76 cc. de silicato fueran luego a3nadi-
 dos. La mezcla fu3 agitada en una botella de amplio cuello
 debidamente taponada hasta que se clarific3 dej3ndola en
 reposo durante una hora. Seguidamente se a3nadi3ron otros
 15 - 60 cc. de silicato de etilo.

El producto fu3 empleado para aglutinar un re-
 lleno de la composici3n

20 -	Arcilla refractaria	72.5% por peso
	Charp	27.25% " "
	Magnesia	.25% " "

empleando 25 cc. de soluci3n de silicato por cada 85 gramos
 de relleno.

Con el fin de determinar el tiempo de congelaci3n,
 la mezcla obtenida fu3 vertida en un molde de vidrio cil3n-
 25 - drico de 2 pulgadas de di3metro por $1\frac{1}{2}$ de altura, engrasado
 con vaselina, y el tiempo requerido para la mezcla para lle-
 gar a un grado tal que no se hundiese bajo la gravedad al
 quitar el molde, fu3 debidamente determinado.

Un tiempo de congelaci3n de menos de dos horas y
 30 - media fu3 el observado y el cilindro, al estar listo para
 la combusti3n tenia una solidez satisfactoria. Al calentar-

194606



se se obtuvo un refractario de alta calidad.

EJEMPLO 4.-

5 - se hicieron gran número de ensayos a fin de com-
 - rar como respondían los diversos silicatos al emplearse co-
 - mo aglutinantes en la producción de moldes para el moldeado
 de precisión en la forma descrita anteriormente. Con el fin de
 apreciar los relativos méritos de los diversos silicatos de
 etilo, el tiempo de congelación de cada uno de ellos fué de-
 terminado mediante el empleo del método descrito en el ejem-
 10 - plo 3, y además se determinó la solidez del molde preparado
 y listo para la combustión.

Estos ensayos fueron llevados a cabo de los cuatro modos siguientes:

- 15 - a) Ortosilicato de etilo puro.
- b) Ortosilicato de etilo crudo.
- c) Un silicato de etilo de una composición dentro de los límites definidos de acuerdo con el invento.
- d) Un silicato de etilo de una composición fuera de estos límites.

20 - Los resultados se dan en la tabla siguiente:

<u>Ejemplo</u>	<u>Límites de destilación</u>	<u>Tps congelación</u>	<u>Solidez molde</u>
	<u>Por encima</u>		
	<u>hasta 180°C</u>	<u>de los 180°C</u>	
25 - a)	100%	Nil	300 mins. mínima
b)	65%	25%	180 mins. mejor
c)	9 - 10%	48- 49%	150 mins. máxima
d)	7%	68%	195 mins. comparable con

c)

30 - La superioridad del artículo c) es evidente según la tabla.

NOTA

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



194606

19-806

5 1ª.- Perfeccionamientos relativos a la obtención de silicato de etilo y su empleo en la producción de materiales refractarios, caracterizados por una composición de silicato de etilo, 8-16% de la cual destila por volumen hasta los 180°C y 39-55% por encima de los 180°C cuando la destilación se realiza a una presión atmosférica de acuerdo con las condiciones definidas.

10 2ª.- Perfeccionamientos caracterizados por una composición de silicato de etilo, 10-14% de la cual destila por volumen hasta los 180°C y 46-50% por encima de los 180°C cuando la destilación se realiza a una presión atmosférica de acuerdo con las condiciones definidas.

15 3ª.- Perfeccionamientos, caracterizados por una composición de silicato de etilo, 12% de la cual destila por volumen hasta los 180°C y cerca de 48% por encima de los 180°C cuando la destilación se realiza a una presión atmosférica de acuerdo con las condiciones definidas.

20 4ª.- Perfeccionamientos, caracterizados porque el silicato de etilo, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, su contenido de ácido es menor de 0,1% por peso calculado como HCl.

25 5ª.- Perfeccionamientos, caracterizados porque el silicato de etilo, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, su contenido de ácido es alrededor de un 0,07% por peso, calculado como HCl.

30 6ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en los cuales el tetracloruro de silicio es obligado a reaccionar con el alcohol de etilo que contiene un reducido tanto por ciento de agua usando una adecuada alta temperatura y poco tiempo de reacción

194606



y suficiente cantidad de alcohol, estando las condiciones elegidas de tal modo que el ensayo realizado muestra que se ha obtenido el producto deseado.

7^a.- Perfeccionamientos, de acuerdo con la reivindicación 6^a, en los cuales el tetracloruro de silicio y el alcohol de etilo que contiene cerca de 5-6% de agua, son añadidos rápida y simultáneamente a una cantidad de silicato de etilo calentado, de composición aproximadamente igual a la requerida que sirve como agente primario de la reacción, proporcionándose el necesario calor a la mezcla.

8^a.- Perfeccionamientos, de acuerdo con las reivindicaciones 6^a a 7^a, en los cuales el ácido clorhídrico es eliminado sustancialmente del producto por aireación.

9^a.- Perfeccionamientos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, en los cuales un silicato de etilo preparado a base de alcohol de etilo acuoso conteniendo una cantidad excesiva de silicatos condensados, es ajustado en su composición mediante la adición de un ortosilicato de etilo.

10^a.- Perfeccionamientos, caracterizados por la producción de materiales refractarios en los cuales un silicato de etilo, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, es utilizado como agente aglutinante.

11^a.- Perfeccionamientos, caracterizados por el moldeado de precisión por el método de la cera perdida "lost wax", en los cuales el molde refractario es preparado empleando, como aglutinante, un silicato de etilo similar al definido en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a.

12^a.- Perfeccionamientos, de acuerdo con las reivin-



194606

dicaciones 10^a ó 11^a, en los cuales el ácido clorhídrico es empleado como agente de hidrolización para el silicato de etilo.

5 - 13^a.- Perfeccionamientos, de acuerdo con las reivindicaciones 10^a ó 11^a, en los cuales una base orgánica es empleada como agente de hidrolización para el silicato de etilo.

10 - 14^a.-PERFECCIONAMIENTOS RELATIVOS A LA OBTENCION DE SILICATO DE ETILO Y SU EMPLEO EN LA PRODUCCION DE MATERIALES REFRACTARIOS.

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

Madrid, 16 SEP. 1950

Francisco Javier Plaza
P. P.

REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL