

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

P - 9701.-



201746

21 FEB. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar a nombre de

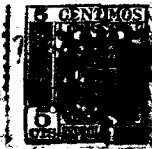
JOHN B. PIERCE FOUNDATION, entidad norteamericana, establecida en 40, West 40th Street, Nueva York, N.Y., EE.UU.,

1^{er} CERTIFICADO DE ADICION

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL n^o 182.219, exp. el 26 de noviembre de 1.948, por: "Mejoras introducidas en las composiciones de materia"

Este invento se refiere a la preparaci3n de fluidos transmisores de calor y a ciertos compuestos fluidos de ortosilicatos de difenilo y fenilo, as3 como ortosilicatos mixtos de difenilo y fenilo y constituye un perfeccionamiento

201746



o modificación de la descripción publicada en la Patente número 182.219.

Los ortosilicatos de tetrafenilo y tetracresilo, así como las mezclas de los mismos, han sido propuestos como fluidos transmisores del calor en virtud de sus puntos de ebullición relativamente altos. Se han recomendado y usado con este propósito mezclas que contienen ortosilicato tetracresílico y ortosilicato de tetrafenilo.

El ortosilicato tetracresílico puro o las mezclas del mismo con ortosilicato de tetrafenilo no poseen una satisfactoria estabilidad para altas temperaturas, cuando se hallan sometidos a temperaturas del orden de los 370°C. por un periodo de uso superior al de duración normal - incluso si se halla dentro de un sistema cerrado del que no escape líquido ni vapor, ni tampoco pueda penetrar aire, humedad o impurezas - se forman cantidades perjudiciales de productos de descomposición. Entre estos figuran el fenol libre, el cresol libre, silicatos polímeros, benceno, tolueno, xilenos, hidrocarburos alifáticos de bajo punto de ebullición, hidrocarburos cristalizados del tipo del antraceno y polímeros sólidos resinosos.

El ortosilicato de tetrafenilo puro no muestra una tendencia tan pronunciada a descomponerse a elevadas temperaturas. No obstante su uso se halla limitado por su alto punto de fusión (50°C.) a cuya temperatura se convierte en un sólido cristalino y por su punto de ebullición relativamente bajo, cerca de los 408 °C. Un punto de ebullición tan bajo no permite un margen suficiente de seguridad para

201746

21 FEB



operar a temperaturas sobre 315°C . y un punto de presión tan alto resulta especialmente indeseable para un sistema líquido que frecuentemente desciende a la temperatura ambiente.

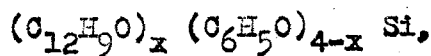
5 Con objeto de elevar el punto de ebullición y de rebajar el punto de fusión se ha propuesto que se adicione silicato tetracresílico al silicato de tetrafenilo.

10 La literatura de las Patentes recomienda una mezcla que contenga 20% de silicato tetracresílico, pero la experiencia comercial muestra que esto no deprime suficientemente el punto de fusión y todas las mezclas comerciales que nos son familiares contienen aproximadamente 40% de silicato tetracresílico. Estas mezclas poseen un punto de fusión satisfactoriamente bajo; pero, en cambio, la presencia del silicato tetracresílico agrava considerablemente el problema de la descomposición, conforme hemos explicado anteriormente. Las mezclas que contienen silicato tetracresílico en las cantidades arriba mencionadas no resultan satisfactorias por causa de su descomposición a elevadas temperaturas, particularmente en la gama de los 315 a 370°C . Resulta por tanto evidente que se necesita un fluido transmisor térmico que sea un líquido de conveniente viscosidad a las bajas temperaturas y que también pueda utilizarse a temperaturas alrededor de 370°C . sin peligro de descomposición. Un objeto de la presente invención consiste por tanto en responder a esta necesidad.

25 De acuerdo con este invento se preparan compuestos fluidos de transferencia térmica que resultan excepcionalmente estables y que se caracterizan asimismo por puntos de ebu-



llición tan altos como cerca de 510°C. y por lo menos de 440°C., por puntos de solidificación verdaderamente bajos y por viscosidades convenientes tanto a bajas como a altas temperaturas. Estos compuestos comprenden como componentes principales una mezcla de ortosilicatos de difenilo y de fenilo, así como ortosilicatos mixtos de difenilo y fenilo, dentro de la fórmula general empírica:

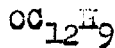
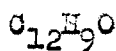


en que x representa un número entre 0.4 y cerca de 3.6.

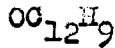
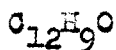
Cuando x resulta esencialmente inferior que cerca de 0.4 el material cristalizará parcialmente a la temperatura ambiente. El límite superior de 3.6 resulta impuesto por consideraciones prácticas ya que los métodos conocidos no proporcionan con facilidad un material que contenga en alta proporción al radical difenilo.

Cuando una mezcla que contiene ortosilicatos de difenilo y fenilo dentro de proporciones arriba indicadas, es calentada hasta elevadas temperaturas dentro del orden de 204 a 260°C. durante pocas horas, o bien a baja temperatura en presencia de un catalizador, se establece un equilibrio entre los cinco ortosilicatos posibles:

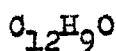
1. - Ortosilicato de tetra (difenilo)



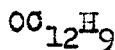
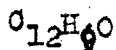
Si



2. - Ortosilicato de tri (difenilo) monofenilo



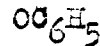
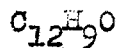
Si



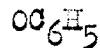
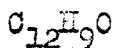
201746



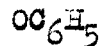
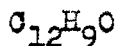
3. - Ortosilicato de bái (difenilo) difenilo



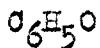
Si



4. - Ortosilicato de mono (difenilo) trifenilo



Si



5. - Ortosilicato de tetrafenilo



Si



La mezcla en equilibrio así obtenida contendrá proporciones variables de los componentes antes citados, dependiendo de la relación entre los radicales difenilo y fenilo en la mezcla inicial dentro de los límites aquí indicados. Pueden hacerse por tanto, mezclas en equilibrio que posean sus componentes en la proporción que se desee, partiendo de la base de la proporción inicial entre las dos materias que originan la reacción.

Se establece dicho equilibrio independientemente de los métodos y del material que sirve de punto de partida para preparar el compuesto. Si, por ejemplo, el compuesto del invento se prepara a partir del ortosilicato de tetra (difenilo) y del ortosilicato de tetrafenilo el equilibrio se establece por desproporción. La composición tam-

201746



5 también puede ser realizada haciendo reaccionar tetracloruro de silico con fenol y fenilfenol con lo que se establece un equilibrio en la marcha natural de la síntesis. De modo semejante se establece el equilibrio cuando ortosilicato de tetrafenilo se hace reaccionar con una cantidad calculada de fenil-fenol para desplazar una cantidad equimolecular de fenol o více versa.

10 Debe sobrentenderse por consiguiente que el término "mezcla en equilibrio" tal como aquí se emplea quiere significar la mezcla de los cinco componentes obtenidos mediante cualquiera de los procesos antes mencionados, conteniendo una proporción de radicales difenilo respecto de los radicales fenilo, dentro de los límites que han sido especificados.

15 En general, cuanto mas elevada sea la proporción de radicales difenilo, tanto mas alto resultará el punto de ebullición y tanto mas alta será la viscosidad a temperaturas bajas. Por consiguiente, la relación entre el número total de radicales difenilo (basado en su peso en gram-radicales) y el número total de radicales fenilo (basado en su peso en gram-radicales) en la mezcla de ortosilicatos que constituye el compuesto, se elige de modo que dicho compuesto posea el punto de ebullición y la baja viscosidad que se deseen en dependencia de las condiciones particulares dentro de la gama especificada. Las condiciones usuales hacen que se prefiera 20 una mezcla en la que la cantidad del radical difenilo no exceda a la cantidad del radical fenilo desde el punto de vista molar.

25 Las siguientes proporciones del radical total dife-

201746



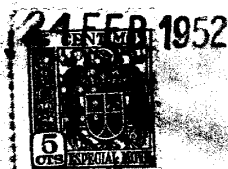
nilo y del radical total fenilo en una mezcla de ortosilicatos entran dentro de las condiciones del invento y se ha encontrado que posee el punto de fusión, viscosidad, punto de ebullición y estabilidad a elevadas temperaturas que se desea.

Relación entre radicales por grupo de silicatos
(basado sobre su peso en gram-radicales)

<u>Nº.</u>	<u>Difenilo</u>	<u>Fenilo</u>	<u>Peso molecular</u>
(1)	0.4	3.6	449.2
(2)	1	3	476.6
(3)	1.8	2.2	536.0
(4)	2	2	552.7
(5)	2.85	1.15	620.-
(6)	3	1	628.8
(7)	3.6	0.4	673.5

Los puntos de ebullición, puntos de inflamación, puntos de combustión y viscosidades de los compuestos típicos arriba mencionados se exponen en los cuadros siguientes, donde se les compara con el silicato de tetrafenilo conocido:

<u>Nº.</u>	<u>Punto inicial de ebullición 30. (760 mm.)</u>	<u>Punto de inflamación 30.</u>	<u>Punto de combustión 30.</u>
Ortosilicato de tetrafenilo	408	246	282
(1)	465	262	304
(2)	481	276	321
(3)	515	296	346
(4)	501	301	326
(5)	526	326	382



(6)	528	332	393
(7)	531	354	421

El ortosilicato de tetrafenilo es un compuesto puro y por lo tanto posee un punto de congelación bien definido a 50°C y no se oscurece indicando cristalización incipiente como ciertos otros silicatos.

Los compuestos Nros. 1 a 7 al enfriar se vuelven progresivamente viscosos, pero no se ha observado ningún empañamiento o precipitación que indicase cristalización sobre la gama de temperaturas a la que normalmente se somete el material.

VISCOSIDAD CELTISTORES

No.	6°C	0°C	10°C	25°C	38°C	50°C	62°C	85°C
(1)	6,997	1,617	314.3	93.5	42.9	19.9	11.28	7.76
(2)	--	--	1,300	220	75	33	16.9	11.1
(3)	--	--	9925	933	240.5	72.0	31.4	18.7
(4)	--	--	--	1,580	330	89	37.5	21.9
(5)	--	--	--	19,900	1,948	294.7	88.5	43.2
(6)	--	--	--	30,000	--	400	110	51
(7)	--	--	--	--	--	1,887	313.7	115.7

Donde no se indica valor alguno no fué tomada la medida o bien la viscosidad resultaba demasiado alta para medirla por el método empleado.

Puede verse en los cuadros que pueden prepararse compuestos que poseen diversidad de puntos de ebullición, puntos de inflamación, puntos de combustión y viscosidades

201746



pueden ser preparados adaptando la relación entre radicales difenilo y radicales fenilo, dentro de las gamas generales indicadas.

Para determinar la relativa estabilidad térmica se comparó un compuesto realizado de acuerdo con este invento con otro de la técnica anterior de la misma composición. Este último comprendía una mezcla en equilibrio de 60% de ortosilicato de tetrafenilo y 40% de ortosilicato tetraarílico. Esta última mezcla fué calentada a una temperatura de 371°C durante 100 días bajo refrigerador de reflujo. La descomposición se inició en seguida y fué progresiva. Después de haber calentado durante los 100 días, se analizó su composición y se encontró que contenía 20% de materias volátiles hirviendo por bajo de 371°C. Estas materias comprendían fenol, crésoles e hidrocarburos combustibles tales como benceno, tolueno y xileno. El compuesto sometido al calor contenía también 40% de un polímero sólido soluble en el silicato líquido. La presencia del polímero sólido fué establecida destilando los silicatos tetraarílicos para separarlo del polímero indestilables y también anotando el marcado incremento en viscosidad del material después de haber sido destilados los cuerpos volátiles para compararla con la viscosidad del material inicial. El material poseía una viscosa consistencia siruposa y era de color casi negro.

En contraste con ello, se preparó un compuesto de acuerdo con nuestra invención comprendiendo una mezcla de equilibrio de una parte molar de ortosilicato de tetradifenilo y tres partes molares, de ortosilicato de tetrafenilo.

201746



(Ejemplo 2 en los cuadros anteriores). Este compuesto fué sometido al mismo ensayo, es decir: calentar a 371°C durante 100 días bajo refrigerador de reflujo. La composición mostraba solo 3% de materias volátiles que destilasen bajo 371°C y una amplia porción de las mismas se demostró debido a la presencia de impurezas en la calidad técnica del fenilfenol usado para preparar el compuesto. La descomposición tuvo tempranamente lugar en el periodo de calentamiento, mostrando que toda tendencia a la descomposición queda neutralizada tan pronto como se descomponen las impurezas. Ningún polímero se formó como lo muestra el hecho de no haber aumentado la viscosidad u otros cambios en las propiedades físicas y el líquido permaneció asimismo de color claro tanto durante como después de la prueba.

Con objeto de comparar la estabilidad térmica del compuesto conteniendo 80% de ortosilicato de tetrafenilo y 20% de ortosilicato de tetracrésilo (la composición recomendada en la literatura de las patentes) con una mezcla conteniendo 80% de ortosilicato de tetrafenilo y 20% de ortosilicato de tetradifenilo (todas las partes indicadas en peso) los compuestos antes citados fueron calentados similarmente a 371°C durante dos semanas. El ensayo no fué continuado por más tiempo por causa de que el éxito final pudo predecirse a partir de los resultados obtenidos durante este periodo de tiempo. Al final del mismo se había descompuesto una parte esencial del primer líquido, liberando benceno, tolueno y xileno. En el plazo de un día el líquido había comenzado a hervir más bien con intensidad y continuaba hirviendo



durante este periodo. El segundo compuesto de acuerdo con este invento no hirvió en ningún tiempo durante el ensayo ni tampoco se formaron materias de bajo punto de ebullición. No pudo señalarse ninguna pérdida de material. Otros compuestos preparados de acuerdo con este invento mostraron ventajas similares en relación con su estabilidad térmica.

En los compuestos sometidos a los anteriores ensayos el radical difenilo es el isómero orto, que es el más fácilmente obtenible y que fué elegido para servir de ejemplo a la mejor manera de practicar nuestra invención. Los otros isómeros pueden ser usados o mezclas de los mismos.

Los datos arriba citados muestran las superiores propiedades de los compuestos preparados de acuerdo con este invento tanto en sus propiedades físicas como en su estabilidad térmica. Aunque han sido comparados con ortosilicato de tetrafenilo modificado con ortosilicato de tetracresilo se comparan exactamente con igual ventaja con ortosilicato de tetrafenilo modificado por otros silicatos arílicos alcoholados, silicatos alquílicos, silicato naftílico, etc.

Varios métodos pueden ser empleados para preparar los compuestos conforme este invento. Existen tres métodos satisfactorios que son los siguientes:

(1) Síntesis directa a partir del correspondiente fenilfenol, fenol y tetracloruro de silicio.

(2) Fenólisis por desplazamiento de los radicales fenilo o difenilo en el ortosilicato de tetrafenilo u ortosilicato de tetra (difenilo) respectivamente por medio del fenil-fenol o del fenol respectivamente.

201746



(3) Transesterificación del ortosilicato de tetrafenilo y ortosilicato de tetra (difenilo).

En el primer procedimiento se hacen reaccionar el fenil-fenol y el fenol con el tetracloruro de silicio en las proporciones deseadas, usando preferentemente un exceso de los fenoles. Se adiciona rápidamente el tetracloruro de silicio sobre la mezcla fenólica con agitación. La cantidad a adicionar de tetracloruro de silicio se regula de suerte que la cantidad desarrollada de ácido clorhídrico gaseoso sea lo suficientemente rápida, pero sin alcanzar tal volumen que arrastre con ella al tetracloruro de silicio que no ha reaccionado todavía. Después de haber adicionado todo el tetracloruro de silicio, la mezcla en reacción se calienta en la gama de 226 a 265°C/ hasta completar la transformación, se expulsa el ácido clorhídrico residual y se elimina de ella el exceso de los fenoles que han quedado sin reaccionar.

Cuando la mezcla en reacción contiene hasta dos moles de O-fenilfenol, la mezcla fenólica posee un punto de fusión comparativamente bajo y el tetracloruro de silicio puede por tanto, combinarse con esta substancia derretida, con mezclas en reacción conteniendo mas de dos moles de fenilfenol puede ser necesario emplear un disolvente tal como tolueno, benceno oxileno, con objeto de facilitar la reacción del tetracloruro de silicio con ellas. Si se utiliza un disolvente, resulta necesario eliminar dicho disolvente antes de que la reacción sea completa, con objeto de posibilitar el calentamiento de la mezcla de reacción hasta la necesaria temperatura.

201746



Los reactivos pueden ser puros o pueden usarse materiales de calidad técnica. El fenol puede contener hasta 2 1/2% de agua y en este caso pueden formarse polímeros del silicato, pero su presencia no parece ser nociva y que no influyen materialmente la estabilidad de la mezcla en reacción y además tienden a rebajar el punto de solidificación de la misma.

El siguiente método general puede ser usado para preparar los Ejemplos 1 a 7. El dispositivo consiste en un aparato para reacción, mecánicamente agitado, que puede ser calentado a voluntad; un condensador adecuado a un sistema de condensadores conveniente para asegurar tanto el reflujo del líquido como su destilación; un dispositivo para absorber el ácido; otro con alcohol para absorber y reaccionar con el tetracloruro de silicio que haya sido arrastrado; un sistema de torres de desecación que impida la entrada de humedad en la cámara de reacción y un medio para adicionar tetracloruro de silicio.

El recipiente para la reacción se llena con fenilfenol y fenol y se agita la carga para asegurar la mezcla íntima de los fenoles. Se conecta ahora el condensador a reflujo con el recipiente destinado a absorber el ácido a través del dispositivo con alcohol que contendrá un 10% de exceso de los pesos combinados del fenol. Se colocan las torres de desecación de modo que impidan el paso de toda humedad en el sistema desde el dispositivo de alcohol hasta el recipiente conteniendo el tetracloruro de silicio adicional. Después se añade rápidamente este tetracloruro de silicio.

201746213



10 Cuando el tetracloruro de silicio ha sido totalmen-
te adicionado, se calienta suavemente la mezcla en reacción
hasta cerca de los 226 a 232°C para expulsar todo el ácido
clorhídrico. Se deja que la mezcla en reacción refluya
5 sobre sí misma, cuando menos 10 horas pero preferiblemente más
tiempo, a los 260 hasta 265°C hasta que la reacción resulte
completa.

10 Se dispone ahora el condensador para la destilación
y se evacúan las materias fenólicas que no han reaccionado,
primero a presión atmosférica y después a presión reducida.
La mezcla se lava entonces con un gas inerte, tal como nitró-
geno, para eliminar todos los residuos del ácido clorhídrico.
El aparato se deja enfriar y se extrae el producto deseado.

15 El fenilfenol parece reaccionar más suavemente que
el fenol, especialmente cuando el fenilfenol ha reaccionado
con el último cloro a sustituir en el material inicial de
tetracloruro de silicio. Se prefiere, por tanto, que el
fenilfenol reaccione ante todo con el tetracloruro de silicio.
En un compuesto preparado a partir de cero mol de fenilfenol
20 con tres moles aproximadamente de fenol, se emplea el proce-
dimiento arriba descrito, excepto en que se hace reaccionar
todo el fenilfenol con un exceso estequiométrico del tetra-
cloruro de silicio, -por ejemplo, cerca de 1/2 mol- a conti-
nuación de lo cual se adiciona y se hace pre-reaccionar el
25 fenol; después se añade el resto de tetracloruro de silicio
y la mezcla de reacción mezcla se concluye de acuerdo con el
procedimiento antes explicado.

La síntesis por fenólisis se basa en el hecho de

201746



que cuando un ortosilicato de tetrafenilo se calienta en presencia de un fenilfenol o vice versa, el fenilfenol desplazará una cantidad equivalente de radicales fenilos del silicato. Por este procedimiento el ortosilicato de tetrafenilo o de difenilo y el fenilfenol o fenol, respectivamente, se mezclan entre sí y calientan bajo condensador de reflujo a temperaturas hasta de cerca 232°C de 10 a 15 horas. El fenol que se libera es después destilado. Durante esta destilación se aumenta gradualmente la temperatura hasta cerca de 272°C a 315°C. Cuando ha cesado la destilación del fenol a presión atmosférica se continua dicha destilación a presión reducida hasta completur la operación.

Quando el compuesto del invento se prepara por trans-esterificación, se mezclan ortosilicato de tetrafenilo y ortosilicato de tetra(difenilo) y se les calienta a una temperatura del nivel de 226 a 315°C. El tiempo que requiere la reacción hasta ser completa -esto es: hasta alcanzar un equilibrio entre todos los silicatos de fenilo (difenilo) posibles depende de la temperatura.

Entre 226 y 232°C se alcanza este equilibrio en cerca de 24 horas o, menos.

La transesterificación puede ser facilitada por adición de un catalizador. Entre los catalizadores que resultan satisfactorios se incluyen los compuestos que contienen cloro enlazado directamente con silicio y que se descomponen fácilmente a contacto del agua tales como los monoclorosilicatos del alcohol isopropílico, del alcohol isobutílico o del fenol, análogamente los di- y tri- clorosilicatos

201746.



o los oxiclорuros de silicio, tal como los exacloruro disiloxanos, Después que la reacción ha terminado, el catalizador puede ser separado por destilación.

5 Es importante hacer notar que el líquido conductor térmico preparado por cualquiera de los procedimientos anteriores resulta suficientemente puro y no necesita ser destilado. El nuevo fluido conductor térmico puede ser utilizado ventajosamente en contacto de conducción térmica indirecta con substancias que se desea calentar. Puede ser, por ejemplo, 10 calentado de modo apropiado, conducido al líquido de las substancias que deben ser calentadas, permitiéndole entrar en intercambio térmico con el y siendo después devuelto al recipiente donde hierve para calentarlo de nuevo.

15 Todas las partes y porcentajes que se indican en el detalle de las descripciones y en las reivindicaciones significan partes en peso, salvo que se mencionan como moles.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en



España, son los siguientes:

1º. - Mejoras introducidas en la preparación de composiciones que tienen un alto punto de ebullición, bajo punto de fusión y estabilidad técnica excepcional durante largos periodos de tiempo, caracterizadas porque las mismas consiste esencialmente en una mezcla de ortosilicato de fenilo, ortosilicato de difenilo y ortosilicatos mixtos de fenilo y de difenilo, elegidas en tales proporciones dentro del orden de 0:4 a 3.6 radicales de difenilo y de 3.6 a 0.4 radicales de fenilo por cada radical de silicato que la mezcla posea una viscosidad adecuada para usarla como medio de conducción térmica.

2º. - Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales el radical difenilo es el isómero orto.

3º. - El método para preparar la composición de la reivindicación 1 que comprende: primero: reaccionar del fenilfenol con el tetracloruro de silicio y después reacción del fenol con la mezcla de reacción y cualquier tetracloruro de silicio adicional necesario.

4º. - El proceso de transmisión térmica por contacto indirecto mediante la composición de la reivindicación 1.

5º. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 182.219., que recae sobre "Mejoras introducidas en las composiciones de materia".

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

Esta memo-

201746



ria consta de diez y siete hojas y la presente escritas por una sola cara.

Madrid,

21 FEB. 1952

P.A.

Alberto de Elzaburg
Por Poder.