

834235



MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE MONSANTO CHEMICALS LIMITED, DE NACIONALIDAD  
INGLESA, RESIDENTE EN MONSANTO HOUSE, 10-18 VICTORIA  
STREET - LONDRES SW 1,

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN AGENTE AGLOMERANTE"



Este invento se refiere a agentes aglomerantes, por ejemplo a ciertos nuevos agentes aglomeradores, comprendiendo un éster de silicato útil en la producción de artículos refractarios.

- 5.- El uso de soluciones de ésteres de silicato hidrolizados como agentes aglomeradores para materiales refractarios finamente divididos en la preparación de artículos refractarios en general, y especialmente de moldes refractarios para uso en vaciados de precisión es ahora un procedimiento standard.
- 10.- Se han propuesto varias formas de preparar dichos moldes y una que es económica en su uso de refractario y silicato es el llamado procedimiento de moldeo de cascos. En este procedimiento se forma un casco alrededor de un modelo, que puede hacerse por ejemplo de cera, recubriendo el modelo con una lechada de la solución del éster de silicato hidrolizado y el refractario en polvo, se deja gelificar el silicato hidrolizado, se retira el molde en la forma apropiada, y se calienta la lechada gelada a una temperatura en que el gel se convierte en sílice, uniendo así las partículas del material refractario entre sí para dar un fuerte casco de moldeo.
- 15.- Ahora, hemos hallado una serie de nuevos y mejorados agentes aglomeradores que comprende un éster de silicato hidrolizado. Pueden emplearse en la producción de cascos de moldeo cerámicos y para otras finalidades.
- 20.- El agente aglomerador del presente invento es uno que comprende un éster de silicato orgánico hidrolizado y un glicol soluble en el éster hidrolizado.
- 25.- El invento también comprende un procedimiento
- 30.-



la producción de un agente aglomerador conforme al invento, en el que se hidroliza un éster de silicato orgánico en presencia de - por lo menos en la última parte de la reacción de hidrolisis - de un glicol soluble en el éster hidrolizado.

5.-

También se incluye en este invento un procedimiento para la producción de un artículo refractario, en el que se emplea un agente aglomerador de acuerdo con el invento.

El agente aglomerador del invento también puede emplearse; por ejemplo, como una cera de moldeo o como cera de modelo.

10.-

El éster de silicato que es hidrolizado puede ser un ortosilicato, aunque en la práctica es generalmente un silicato condensado, es decir, una mezcla de polisilicatos. Se han obtenido buenos resultados usando silicato de etilo, por ejemplo una mezcla de silicatos de etilo preparada por la reacción del tetracloruro de silicio con alcohol de etilo conteniendo una pequeña proporción de agua. El silicato de etilo comercial vendido bajo el nombre de "Silester OS" es especialmente útil. Otros silicatos adecuados comprende, por ejemplo silicato de isopropilo.

15.-

20.-

El glicol, es decir, un alcohol dihidrico, es generalmente uno que sea soluble en agua, Normalmente es un líquido, y el término soluble comprende consecuentemente miscible. Un glicol líquido no necesita ser miscible con el éster hidrolizado en todas las proporciones, mientras sea miscible en las proporciones en que está presente en el agente aglomerador. El glicol es preferiblemente un glicol alifático, especialmente uno que contenga hasta cuatro átomos de carbono, Los glicoles  $\alpha$ -alquilenos más bajos, tales como etileno glicol,  $\alpha$ -propileno glicol y

25.-

30.-



- 5.- *n*-butileno glicoles son muy adecuados. Los glicoles y glicoles de polimetileno más altos, que son solubles en agua en las proporciones requeridas, por ejemplo trimetileno glicol y pentametileno glicol, o los glicoles aromáticos, por ejemplo xilileno glicol, pueden usarse también si se desea. Es especialmente preferido el etileno glicol, con el que se han logrado resultados excelentes. Puede emplearse una mezcla de glicoles.
- 10.- La cantidad de glicol puede ser, por ejemplo, de hasta el 30 o 40% por volumen del agente aglomerador, y especialmente dentro de la gama del 5 al 25% por volumen, por ejemplo el 10 o el 20% por volumen. A menudo, la cantidad preferida es el 10 por ciento por volumen.
- 15.- El glicol puede ser mezclada con el éster de silicato después de que el último está hidrolizado, pero también puede estar presente ( y esto de acuerdo con el procedimiento del invento) durante por lo menos la última parte de la reacción de hidrolisis. Por ejemplo, puede estar presente durante el último 10% de la reacción. Preferiblemente,
- 20.- está presente desde la iniciación de la reacción de hidrolisis. El éster de silicato se hidroliza generalmente con agua, por ejemplo, con hasta un 15% por peso de agua, aunque la cantidad de agua es preferiblemente algo inferior a la que normalmente será empleada para hidrolizar el éster cuando
- 25.- no se desee que haya presente glicol en el agente aglomerador. Por ejemplo, aunque el éster de silicato puede ser hidrolizado en presencia de hasta un 15% por peso de agua, la cantidad es preferiblemente entre el 1 y el 10%, por ejemplo sobre el 5% por peso. La reacción de hidrolisis se realiza
- 30.- normalmente hasta su terminación esencial, aunque no es



indispensable.

- Preferiblemente, se utiliza un catalizador ácido en la hidrólisis del éster de silicato. Este es preferiblemente ácido hidrocórico, pero pueden emplearse otros ácidos, por ejemplo, ácido oxálico. La cantidad es generalmente muy pequeña, por ejemplo 0'1 gramo de una solución al 32% por peso del ácido hidrocórico en 100 gramos de la mezcla de reacción es generalmente suficiente, aunque puede utilizarse más o menos que esto, por ejemplo 0'05 a 0'5 gramos por 100 gramos de la mezcla, en ciertos casos.
- La presencia de un disolvente orgánico miscible, en agua durante la hidrólisis (aparte del glicol), es conveniente, ya que ayuda a la formación de un agente aglomerador homogéneo. Puede ser, por ejemplo, alcohol de etilo, alcohol isopropilo, o posiblemente, una cetona miscible en agua, tal como acetona. Como las cantidades de agua y glicol son fijas dentro de los límites mencionados arriba, la cantidad de dicho disolvente adicional utilizado en la solución se determina parcialmente por medio de la concentración de silicato (expresada en términos de sílice  $SiO_2$ ) que se requiera. Como guía, se han obtenido muy buenos resultados cuando el contenido de sílice ( $SiO_2$ ) del agente aglomerador se encuentra dentro de la gama del 15 al 35% por peso, por ejemplo el 25%. Es necesario saber, cuando se formule el agente aglomerador, que el grado comercial de glicoles y de disolventes miscibles en agua contiene generalmente una cierta cantidad de agua, posiblemente hasta del 10% por peso.
- El agente aglomerador se prepara preferiblemente, por ejemplo, mezclando las proporciones adecuadas del glicol agua y cualquier disolvente orgánico o catalizador usado,



y añadiendo después el éster de silicato gradualmente, con agitación. Sin embargo, pueden realizarse variaciones de este procedimiento sin afectar seriamente los resultados.

- En un procedimiento para la producción de un artículo refractario, especialmente un molde de cascos, el agente aglomerador se usa generalmente en una lechada junto con un rellenedor refractario en polvo. El rellenedor puede ser cualquiera de los usados normalmente en la producción de moldes para vaciados metálicos, incluidos por ejemplo diversos óxidos, tales como por ejemplo sílice (en la forma de pedernal molido, por ejemplo,) alumina, magnesia o circonia; carburo de silicona; aluminosilicatos tales como moloquita, silimanita o mullita; silicatos tales como circón o forsterita; y diversas arcillas refractarias calcinadas tales como por ejemplo, arcillas calcinadas de Ayrshire o Stourbrigde.
- 5.- artículo refractario, especialmente un molde de cascos, el agente aglomerador se usa generalmente en una lechada junto con un rellenedor refractario en polvo. El rellenedor puede ser cualquiera de los usados normalmente en la producción de moldes para vaciados metálicos, incluidos por ejemplo diversos óxidos, tales como por ejemplo sílice (en la forma de pedernal molido, por ejemplo,) alumina, magnesia o circonia; carburo de silicona; aluminosilicatos tales como moloquita, silimanita o mullita; silicatos tales como circón o forsterita; y diversas arcillas refractarias calcinadas tales como por ejemplo, arcillas calcinadas de Ayrshire o Stourbrigde.
- 10.- El tamaño de partícula del material refractario en los compuestos del presente invento es generalmente menor de mallas BSS 200, es decir, que ninguno de los polvos es retenido en un tamiz standard británico de malla 200, y preferiblemente el refractario debe contener una proporción importante, quizás del 50 al 75%, de material con tamaño de partícula inferior a malla BSS 300. El límite más bajo de tamaño de partícula es generalmente de 10 micrones.
- 15.- La lechada puede prepararse simplemente mezclando el rellenedor refractario un poco a un tiempo con la solución de éster de silicato hidrolizado, hasta que la lechada formada tenga una viscosidad dentro de la gama correcta; dicha viscosidad corresponde en general con la consistencia de una crema bastante fina. Una lechada de viscosidad adecuada generalmente contiene entre 30 y 90 partes por peso de
- 20.-
- 25.-
- 30.-



la solución de éster de silicato hidrolizada, por 100 partes por peso del relleno refractario, dependiendo principalmente del tipo y estado de subdivisión del refractario.

5.- La lechada puede ser aplicada al modelo o molde de cascos utilizados procedimiento conocidos, por ejemplo por racionamiento o, más generalmente, por medio de inmersión.

10.- El recubrimiento de lechada se gelifica por exposición a la atmósfera, o por exposición a un agente endurecedor, normalmente a temperatura ambiente. Como se mencionó anteriormente, cada recubrimiento se cubre normalmente con una capa de partículas de estuco, mientras todavía se encuentra húmedo. Las partículas pueden ser aplicadas a la capa húmeda de lechada que cubre el modelo permitiendo por ejemplo, que las partículas caigan sobre la capa de lechada o por inmersión del modelo recubierto en una masa de las partículas mantenida en un estado de agitación por medio de una corriente de aire o cualquier otro gas adecuado. Para el estuco puede utilizarse cualquiera de los materiales refractarios mencionados antes.

20.- Muy a menudo, el agente aglomerador se hace endurecer por medio de la acción de un acelerador de gelación, de manera que forme con el estuco un recubrimiento refractario. El acelerador puede ser por ejemplo amoníaco, o una amina orgánica tal como por ejemplo piridina, piperidina o diclohexilamina. El amoníaco es, sin embargo, el acelerador preferido, y la gelación puede efectuarse convenientemente transfiriendo el modelo recubierto de lechada a una cámara provista de un depósito abierto conteniendo una fuerte solución acuosa de amoníaco. Una técnica alternativa es disponer una corriente de vapor de amoníaco para que pase a través

25.-

30.-



- de la cámara en que está situado el modelo recubierto de lechada. La duración de la exposición requerida para efectuar la gelación variará algo dependiendo de factores tales como el grosor del recubrimiento de lechada y las fórmulas precisas de ésta. Generalmente, por ejemplo, es suficiente una exposición de por lo menos 15 segundos, pero no mayor de 60 segundos, aunque en algunas circunstancias puede ser preferible una exposición más prolongada. La duración óptima de la exposición para cualquier clase de condiciones se determina, desde luego, perfectamente.
- 5.-
- 10.-
- Alternativamente, la capa de lechada y estuco puede hacerse endurecer sencillamente dejando que repose durante un período de tiempo, durante cuyo período se evapora una parte o toda el agua u otros disolventes originalmente presentes, y se produce la gelación. Normalmente, dicho período es de una o varias horas más que si se emplea un acelerador de gelación.
- 15.-
- Después de que el recubrimiento final de la lechada ha sido aplicado y de que se ha gelificado o se ha dejado endurecer, el producto se seca y se calienta a alta temperatura a la que el gel se convierte en sílice. Un modelo hecho de cera o de cualquier otro material fusible tal como resina sintética termoplástica desaparece durante la fase de calentamiento y el producto final es entonces un casco hueco dispuesto para uso. Cuando se emplea un material no expulsable, es necesario dividir el casco de molde, generalmente en dos pares y retirar éstas del modelo.
- 20.-
- 25.-
- Aunque el invento ha sido descrito con particular preferencia a la producción de moldes de casco refractarios para uso en vaciados metálicos, es aplicable también a la
- 30.-



producción de otros artículos refractarios como por ejemplo moldes de revestimiento masivo, ruedas de esmerilar y ladrillos refractarios. Antes se ha hecho referencia a otros usos de los compuestos.

5.- El invento se ilustra con el siguiente ejemplo:

E J E M P L O

Este ejemplo describe un agente aglomerador de acuerdo con el invento y su uso en la producción de un molde de casco adecuado para vaciar un balancín para un motor de automóvil.

10.-

El agente aglomerador se preparó como sigue:

Se derramaron lentamente, con agitación 2280 cc. de Silester OS (silicato de etilo comercial conteniendo el equivalente del 40 al 42% por peso de sílice), en una mezcla

15.-

de 440cc de etileno glicol, 120 cc de agua, 4 cc de ácido, hidrocblórico concentrado (gravedad específica 1'16) y 1690 cc de alcohol isopropilo. La cantidad de agua presente era del 5'3 % por peso del silicato de etilo. La agitación se continuó durante 30 minutos más y, a continuación se dejó

20.-

reposar la solución durante 24 horas. La producción del agente aglomerador estuvo entonces terminada. Tenía buena estabilidad.

Se añadieron gradualmente 21 Kgs de Zircosil 200 de tamaño de partícula menor de malla 200 BSS, con agitación continua, al agente aglomerador, dando una lechada estable con una viscosidad de 80 segundos medida usando una copa Ford 4B. Se halló que había poca tendencia a que las partículas refractarias se fijasen fuera de la lechada y algunas que se fijaron durante el curso del día fueron fácilmente

30.-

redispersables por agitación.



- A continuación, se sumergió entonces en la lechada un modelo de cera provisto de un trozo de alambre robusto para servir como mango, haciéndose girar lentamente para asegurar un recubrimiento uniforme y la ausencia de atrapamiento de burbujas de aire, retirándose a continuación y dejándose escurrir durante 40 segundos. Después se aplicó a la superficies húmeda, tan uniformemente como fué posible un estuco de moloquita de tamaño de partícula tal como ninguna quedara retenida en un tamiz de malla 300 BSS pero sí en un tamiz 80 BSS, a la superficie. El modelo recubierto, se pasó a continuación a una cámara provista de un depósito abierto de amoníaco acuoso concentrado (gravedad específica 0'880), haciéndose girar lentamente en la atmósfera enriquecida con amoníaco durante 60 segundos. Al final de este período el recubrimiento se había endurecido y las partículas del estuco se hallaron bien adheridas.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- Se aplicaron más recubrimientos de una lechada preparada como antes, pero con 10 kgs de moloquita 6 de tamaño de partícula menor de malla 200 BSS en lugar de Zirco-sil 200. Estos recubrimientos fueron estucados con moloquita de tamaño de partícula tal que ninguna fuera retenida en un tamiz de malla 10 BSS pero si en un tamiz de malla 30 BSS. Los recubrimientos fueron endurecidos por el método descrito arriba. El procedimiento fué repetido aplicando anternativamente lechada y estuco hasta un total de 6 capas. Después de la exposición de la capa final al amoníaco el modelo recubierto fué secado en una corriente de aire caliente hasta eliminar el alcohol y el agua.
- 20.-
- 25.-

- El mango de alambre fué retirado y todo el conjunto fué introducido en un horno a una temperatura de
- 30.-



1050°C. La cera se fundió y quemó y quedó un firme molde de cascos de material refractario en el que se vació a continuación un balancín. El vaciado tenía un excelente acabado de superficie.

- 5.- En un experimento comparable, en el que no hubo glicol presente en la lechada, las partículas refractarias tenían una tendencia mayor a desprenderse y no fueron tan perfectamente redispersables, y además, el acabado del vaciado no tenía tan excelente acabado de superficie.

10.- N O T A.

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 15.- 1ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, caracterizado por comprender un éster de silicato orgánico el que es hidrolizado en la presencia, por lo menos en la última parte de la reacción de hidrolización, de un glicol soluble en el éster hidrolizado.
- 20.- 2ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según la reivindicación primera, caracterizado porque se emplea un éster de silicato condensado hidrolizado.
- 25.- 3ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea un silicato de etilo hidrolizado.
- 30.- 4ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el glicol es un glicol alifático conteniendo hasta cuatro átomos de carbono.
- 5ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según la reivindicación cuarta, caracterizado porque el glicol es etileno glicol.



- 6ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad de glicol es del orden del 5 al 25% por volumen del agente aglomerador.
- 5.- 7ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el éster de silicato es hidrolizado con una cantidad de agua menor de la que sería empleada para hidrolizar el éster en la ausencia del glicol.
- 10.- 8ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según la reivindicación séptima caracterizado porque la cantidad de agua utilizada para hidrolizar el éster es del 1 al 10% por peso del éster.
- 15.- 9ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está presente un disolvente orgánico miscible en agua, distinto de un glicol, durante la hidrólisis, en una cantidad tal que el contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>) del agente aglomerador se encuentre en la gama del 15 al 35% por peso.
- 20.- 10ª.- Procedimiento de fabricación de un agente aglomerante, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la mezcla de proporciones adecuadas del glicol, agua y cualquier disolvente orgánico o catalizador usado y en el que se añade después el éster de silicato gradualmente con agitación.
- 25.-

11ª.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN AGENTE AGLOMERANTE.

Según se describe en la presente memoria que consta de doce folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 6 DIC. 1966