

376195



4 FEB.

4 FEB. 1942

376195

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-07
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UN CERTIFICADO DE ADICION EN ESPAÑA A FAVOR DE
MONSANTO CHEMICALS LTD. DE NACIONALIDAD BRITANICA
RESIDENTE EN LONDON SW1 10-18 Victoria Street

S o b r e

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 339.383 POR UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SOLES
DE SILICE.



4 FEB 4 FEB

Esta solicitud se refiere a un procedimiento para la producción de silicatos alquilo.

Los silicatos de alquilo son compuestos químicos bien conocidos con usos comerciales establecidos, por ejemplo

5.- como agentes ligadores en la producción de moldes refractarios para el vaciado de metal. El método comercial habitual para su producción comprende la reacción de los alcoholes con tetracloruro de silicio, que se obtiene por si mismo mediante la acción del cloro sobre el silicio. Este método sufre
10.- las desventajas económicas de cualquier proceso de fases múltiples, y, por lo tanto, es deseable un método para la conversión directa de silicio en silicatos alquilo. Dicho método es el aportado por el presente invento.

15.- El método se relaciona con el de la memoria de patente principal 339.383, que describe y reivindica un procedimiento para la producción de soles de sílice, en el que una corriente eléctrica es hecha pasar a través de un medio líquido que comprende agua y alcohol monohídrico de 1 a 3 átomos de carbono en la molécula y que contiene ácidos sulfúrico o ácido hidróclórico como electrolito de sustentación
20.- utilizando un ánodo que comprende silicio en contacto con el medio líquido. En la memoria de patente británica número 3641/6 se describe que ciertas sales metálicas pueden funcionar como electrolitos de sustentación en un procedimiento electrolítico del tipo anterior.
25.-

Ahora se ha encontrado que los silicatos alquilo formados también en este proceso, probablemente, como productos primarios de la reacción amónica, y se ha pensado que el sílice coloidal surge como resultado de la hidrólisis de los
30.- silicatos alquilo, por medio del agua presente en el medio

376195



A FEB

liquido.

5.- Se sigue que si la cantidad de agua inicialmente presente en el medio líquido se mantiene a un mínimo y continua la electrólisis hasta que este agua ha sido consumida los silicatos alquilo formados después persistirán como tales en el medio líquido, del que pueden ser aislados al final de la electrólisis. Bajo condiciones adecuadas, los silicatos alquilo obtenibles de esta forma representan una proporción mayor del silicio del ánodo consumido durante la electrólisis.

10.- El procedimiento del presente invento, en consecuencia, es el correspondiente a la producción de un silicato alquilo, en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, por el que se hace pasar una corriente eléctrica a través de un medio líquido que comprende una solución, en un alcohol monohídrico con 1 a 3 átomos de carbono por molécula, de un ácido o sal metálica compatible con el alcohol monohídrico, y es ionizado en un grado suficiente y está presente en cantidad suficiente para funcionar como electrolito de sustentación, conteniendo dicho medio un máximo del 3 por ciento de agua basado en el peso del alcohol monohídrico utilizando un ánodo que comprende silicio en contacto con el medio líquido, y continuando el paso de la corriente eléctrica hasta que el silicato alquilo persiste en el medio líquido y durante un periodo posterior.

20.- Con preferencia, el contenido de agua del medio líquido es menor del 1 por ciento por peso, por ejemplo del 0 a 0,5 por ciento por peso, y con preferencia la electrólisis continúa hasta que el medio líquido contiene por lo menos el 20 por ciento por peso de compuestos de silicio en términos de



4 FEB

4 FEB

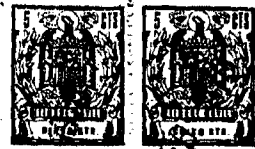
silices, e incluso de manera más preferente hasta que el medio líquido contiene del 25 al 30 por ciento por peso de compuestos de silico en terminos de silice.

5.- Los alcoholes monohidricos con 1 a 3 átomos de carbono en molécula, útiles en el procedimiento del invento incluyen a los alcanoles, metanol, etanol, propanol e isopropanol y las mezclas de estos alcoholes. El etanol es el alcohol preferido.

10.- Los ácidos útiles en el procedimiento incluyen a los ácidos sulfúrico e hidroclicórico, siendo preferido el primero en general a causa de su baja volatilidad. El ácido es, en esencia, solo un portador de corriente y la cantidad empleada es por lo tanto, por lo general, la minima requerida para dar una conductividad práctica. Este minimo depende evidentemente de un número de factores pero puede ser, típicamente, aproximado al 1 por ciento por peso del medio líquido. Es preferible que la concentración de ácido en el medio líquido no exceda del 5 por ciento por peso y no debe ser inferior al 0,1 por ciento por peso.

15.-
20.- Las sales metálicas adecuadas incluyen los cloruros metálicos y los sulfatos metálicos, por ejemplo cloruro de zinc, sulfato de cobre, sulfato de níquel, sulfato de magnesio, sulfato de zinc y sulfato de hierro, de los cuales el último es la sal preferida para usar en el presente procedimiento. Las sales hidratadas o anhidrosas pueden ser utilizadas tambien, pero en muchos casos las primeras tienen solubilidades más altas que en los alcoholes monohidricos más bajos y, por consiguiente, son más adecuadas para obtener medios líquidos con las conductividades requeridas, La sal metálica debe tener solubilidad e ionización suficientes para actuar co-

25.-
30.-



4 FEB. 4 FEB.

- mo portadora de corriente. La cantidad de tal sal metálica que necesita ser disuelta en el medio liquido para dar una conductividad práctica depende evidentemente de un número de factores. Sin embargo, un limite bajo práctico, para la conductividad específica del liquido es aproximadamente $2,4 \times 10^{-5}$ Ohm. cm^{-1} . Con conductividades más bajas el procedimiento se prolonga indebidamente. Con preferencia, el medio liquido tiene una conductividad específica de por lo menos $3,0 \times 10^{-5}$ por ejemplo una conductividad dentro de la gama 10^{-4} a 10^{-3} Ohm cm^{-1} tal como, por ejemplo, de 3×10^{-4} a 5×10^{-4} Ohm cm^{-1} .

En el caso en que la sal metálica sea nonakidrato de sulfato férrico, se obtienen resultados satisfactorios utilizando soluciones etanólicas absolutas con concentraciones de 4 a 8 gr. de la sal por litro.

El medio liquido está con preferencia libre de componentes distintos a los arriba especificados, pero puede haber presentes un liquido orgánico inerte miscible con el medio liquido, por ejemplo una cetona, un éter, o un éster como diluyente liquido, si se requiera. Por ejemplo, la presencia de hasta el 25 por ciento de acetona basada en el volumen del medio liquido, puede ser tolerada. Cuando tal diluyente está presente, la base para el contenido de agua del medio, según se ha mencionado arriba, es el peso combinado de alcohol monohídrico y el diluyente.

El anodo empleado puede consistir en esencia en silicio puro, y se puede utilizar de modo satisfactorio, diversas clases semiconductoras de material, por ejemplo silicio en el que, en esencia, la única impureza sea la sustancia añadida en cantidad controlada para impartir conductividad de un determina



4 FEB

4 FEB

5.- do tipo y magnitud. Sin embargo, no es práctico utilizar para ánodo silicio con una resistibilidad en esencia mayor de 10 Ohm-cm en el presente procedimiento; en general, el silicio con una resistibilidad dentro de la gama de 0,005 a 1,0 Ohm-cm, es el más satisfactorio.

10.- Por razones económicas, el ánodo empleado en el procedimiento del presente invento se fabrica por lo general de un compuesto o aleación de silicio en lugar de una clase semiconductor del elemento. Los ferrosilicios han sido hallados especialmente adecuados. El contenido de silicio del ferrosilicio, por ejemplo, puede estar dentro de la gama del 60 al 99 por ciento ó del 70 al 77 por ciento por peso, y en casos típicos puede estar dentro de las gamas del 70 al 80 por ciento, 90 a 95 por ciento 97 a 99 por ciento por peso

15.- Cualquier material conductivo inerte puede servir como cátodo, El grafito es un material catódico útil con una ventaja considerable en términos de costo sobre otros materiales funcionalmente adeduidos, tales como el platino o la plata.

20.- La corriente eléctrica utilizada en el procedimiento del invento puede ser corriente continua simple o corriente alterna rectificada con o sin suavización. La densidad de corriente en el ánodo puede estar típicamente dentro de la gama de 7 a 200 miliamperios por centímetro cuadrada, aunque es posible la operación con densidades de corrientes sobre una gama más amplia que esta. Por razones de economía la tensión aplicada en exceso de voltaje de descomposición del sistema debe mantenerse lo más baja posible. En la práctica, el voltaje de operación es determinado por factores tales como

25.-

30.- el diseño de vaso y la concentración de electrólito, y son



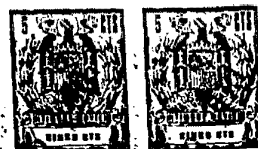
posibles amplias variaciones.

5.- La electrólisis puede ser realizada en una gama de temperaturas. La forma mas conveniente por lo general de operar es aportar el vaso de electrólisis con un condensador de reflajo y realizar el procedimiento a punto de ebullición del medio liquido. A menuda, el calentamiento resistivo por la corriente es suficiente para mantener el medio liquido en su punto de ebullición. El procedimiento puede ser realizado a temperaturas más bajas, sin embargo, por ejemplo de 10 gra
10.- dos centigrados hasta el punto de ebullición del medio liquido, pero entonces es necesario por lo general aportar medios de refrigeración.

15.- Es corriente realizar la electrólisis en presencia de una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrogeno, pero esto no es esencial.

20.- La naturaleza precisa del producto de la electrólisis depende de las condiciones del procedimiento, en particular el contenido de agua del medio liquido, pero por lo general es una mezcla que comprende ortosilicatos alquilo y polisilico alquilo de diversos grados de condensación. También se puede formar algo de silice coloidal si el contenido de agua inicial del medio liquido es relativamente alto. Los componentes de la mezcla pueden ser separados o separados parcialmente, si se desea, a través de técnicas convencionales, por ejemplo, destilación fraccional bajo presión reducida, por lo general
25.- después de neutralizar cualquier ácido presente, cromatografía de columna o cromatografía de gas. Cuando el producto se requiera como agente aglomerante en la producción de artículos refractarios, sin embargo, tal separación es innecesaria.

30.- El invento se ilustra por el siguiente ejemplo.



EJEMPLO

5.- Se electrolizó una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (5 ml.) y etanol absoluto (300 ml.), bajo una atmósfera de nitrógeno en una redoma dotada de un cátodo de grafito un ánodo de ferrosilicio y un condensador de reflujo. Se pasó una corriente continua de 4 amperios a través del vaso, aunque la resistencia de la corriente disminuyó hacia el final de la operación. El voltaje inicial aplicado fue de 33 a 34 voltios, que después se incrementó a 60 y 70 voltios.

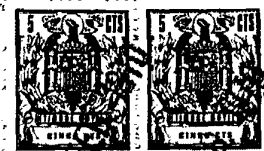
10.- Se suministró un total de 100 amperios horas al vaso durante la operación. El calentamiento resistivo calentó al electrólito a su punto de ebullición y lo mantuvo bajo reflujo durante todo el resto de la operación.

15.- El electrólito se hizo neutro al azul de bromofenol por medio de la adición de una solución de etóxido de sodio en etanol. El etanol se destiló después para dejar un líquido con más de la mitad del volumen de electrólito original. Este líquido fue destilado bajo presión reducida para dar dos fracciones de punto de ebullición de 110 a 122°C/9 mm. Hg y punto de ebullición de 160 a 250°C/8 mm Hg, y un residuo

20.- que no destiló a 300°C/8 mm Hg. La primera y segunda fracciones tenían un contenido de compuesto de silicio de 28,9 por ciento y 47 por ciento por peso, en términos de sílice respectivamente. El espectro de resonancia magnética nuclear de estas fracciones mostró la presencia de muy poco ortosilicato

25.- de tetraetilo, pero mostró la presencia de polisilicatos principalmente de cadena recta y cadena ramificada. La gravedad específica de las fracciones primera y segunda dió valores para

30.- la razón de átomos de silicio a grupos etóxi de 2,4 y 1,9 respectivamente, utilizando el método descrito en J. Inorg



Nuclear Chem, 1967, 29, 78 lo cual con-cuerda estrechamente con las razones deducidas del espectro de resonancia magnética nuclear de las fracciones.

5.- El procedimiento electrolítico dió un producto con un contenido total de compuestos de silicio expresado como silice del 27,6 por ciento por peso, y, así, un rendimiento corriente expresado como sílice de 0,49 gr. de sílice por amperio hora. El producto del procedimiento electrolítico consistia en el 35 por ciento por peso de etanol, el 25 por ciento por peso de material en ebullición entre 110°C/9 mm Hg y 250°C/8 mm Hg, y el 40 por ciento por peso de material no destilado.

N O T A

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

20.- 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de silice, caracterizadas por la producción de un silicato alquilo en el que el grupo alquilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono por el que pasa una corriente eléctrica a través de un medio líquido que comprende una solución, en un alcohol monohídrico con 1 a 3 átomos de carbono por molécula, de ácido o una sal metálica que es compatible con dicho alcohol monohídrico y es ignizado en un grado suficiente, y
25.- está presente en cantidad suficiente para funcionar como electrolito de apoyo conteniendo este medio un máximo del 3 por ciento de agua basado en el peso del alcohol monohídrico utilizando un ánodo que comprende silicio en contacto con el medio líquido, y continuandose el paso de la corriente eléctrica hasta que el silicato alquilo persiste en el medio líquido
30.-

-10- 376195



y aún durante un periodo posterior.

5.- 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, caracterizadas porque el medio líquido es una solución con una conductividad específica de por lo menos $3,0 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a la temperatura de operación.

10.- 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según la reivindicación segunda, caracterizadas porque el medio líquido tiene una conductividad específica dentro de la gama de 10^{-4} a $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

15.- 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice según cualquiera de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el medio líquido contiene menos del 1 por ciento de agua sobre la base del peso del alcohol monohidrido.

20.- 5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice según cualquiera de las reivindicaciones primera a cuarta caracterizadas porque el alcohol monohidrico es etanol.

25.- 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones primera a quinta, caracterizadas porque el electrolito de apoyo es ácido sulfúrico o ácido hidroc্লórico.

30.- 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción



de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones primera, cuarta y quinta caracterizada porque siendo el electrolito de apoyo ácido sulfúrico o ácido hidroclicórico, el medio líquido contiene del 0,1 al 5 por ciento por peso del ácido.

5.-
8ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones primera a quinta caracterizada porque el electrolito de sustentación es un cloruro o sulfato metálico.

10.-
9ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según la reivindicación octava, caracterizada porque el electrolito de sustentación es sulfato férrico.

15.-
10ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones primera a novena, caracterizada porque el paso de la corriente eléctrica se continúa hasta que el medio líquido contiene por lo menos el 20 por ciento por peso de los compuestos de silicio en términos de sílice

20.-
11ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según la reivindicación decima, caracterizada porque el medio líquido contiene preferentemente del 25 al 30 por ciento por peso de los compuestos de silicio en términos de sílice.

25.-
30.-
12ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la produc-

-12- 376195



ción de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones una a once, caracterizada porque el ánodo es un ferrosilicio que contiene del 60 al 99 por ciento por peso de silicio.

5.-

13ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según cualquiera de las reivindicaciones una a doce, caracterizada porque el medio líquido contiene preferentemente del 0 al 0,5 por ciento de agua sobre la base del peso del alcohol monohídrico.

10.-

14ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 339.383 por un procedimiento para la producción de soles de sílice, según la reivindicación octava, caracterizada porque el electrólito de apoyo es cloruro de zinc

15.-

15ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 339.383 POR UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE SOLES DE SILICE.

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

20.-

Madrid a 4 de Febrero de 1.970