

420992

23 F



P.- 55.641

HA Patente OZ 72 122

Dr. Sk/Ro

Int. Cl.	C09D
----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ESTABLES EN ALMACENAMIENTO DE ESTERES DE ACIDO SILICICO PARCIALMENTE HIDROLIZADOS Y PARCIALMENTE CONDENSADOS"
(Clase Internacional C09d)

21-1-76

-1-



Objeto del presente invento son aglutinantes estabilizados a base de ésteres de ácido silícico hidrolizados y/o parcialmente hidrolizados.

Es sabido utilizar preparados hidrolizados de ésteres de ácido silícico como aglutinantes para objetos cerámicos y para pinturas de polvo de zinc. En la práctica, para la producción de estos preparados hidrolizados se parte la mayor parte de las veces de ortosilicato tetraetilico o de un silicato etílico condensado con un contenido de SiO_2 de 40%. La hidrólisis de estos productos de partida se efectúa mediante reacción parcial o total de las agrupaciones éster con agua, la mayor parte de las veces utilizando conjuntamente un catalizador ácido, por ejemplo HCl acuoso al 0,5 hasta 2%, y en dilución con disolventes anhidros, tales como alcoholes C_1 hasta C_3 , cetoalcoholes con hasta 6 átomos de carbono, cetonas C_3 y C_4 o acetato de metilo. En este caso resultan predominantemente silanoles con grupos OH libres, que se presentan en parte en forma de cadenas con eslabones - $\left[\begin{array}{c} | \\ \text{Si-O} \\ | \end{array} \right] -$. En estos eslabones, de los cuales están presentes en promedio de 2 hasta 10 por cada molécula, las valencias libres del átomo de Si están satisfechas por grupos hidroxilo o por grupos alcoxi que no han reaccionado. Por medio de esta hidrólisis se logra que el éster de ácido silícico pueda ser utilizado como aglutinante.



El endurecimiento total del aglutinante se efectúa mediante secado o acción de agentes aceleradores del endurecimiento con reacción la mayor parte de las veces básica.

5 Entre otras cosas, se utilizan estos ésteres de ácido silícico hidrolizados como aglutinantes en la producción de moldes de colada de precisión según modelos perdidos. En este procedimiento, mediante revestimiento repetido de un modelo a base de cera o material
10 sintético o un material similar con una suspensión de un material refractario finamente dividido en un preparado de éster de ácido silícico hidrolizado, se constituye una cáscara de material cerámico. Después de la consolidación de la cáscara cerámica se retira el modelo y se seca en
15 estufa el molde de colada resultante. Este es especialmente apropiado para la producción de piezas coladas de gran precisión con superficie fina.

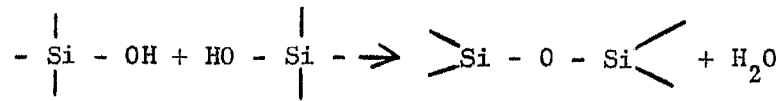
 Preparados hidrolizados de ésteres de ácido silícico son utilizados también en la producción de
20 moldes de colada cerámicos, compactos y divididos. En este procedimiento, la masa para molde consiste en un material refractario que también contiene granos más gruesos y un preparado de éster de ácido silícico. A esta masa para molde se añade un agente endurecedor en una cantidad tal que la masa para molde, después de que hubo sido
25



colada sobre un modelo dividido, solidifica dentro de un espacio de tiempo definido. Después de la solidificación de la masa para molde es retirado el modelo dividido y el molde resultante es secado en estufa. Las piezas coladas producidas en tales moldes tienen una gran precisión y una superficie lisa.

Cuando se emplean preparados de ésteres de ácido silícico hidrolizados en calidad de aglutinantes para pinturas de polvo de zinc se añade al aglutinante polvo de zinc para pinturas en una cantidad tal que resulta una pintura que puede ser aplicada por rociado, con brocha o mediante rodillos sobre una superficie de hierro o acero que ha sido tratada con chorro de arena. Los recubrimientos a base de tal pintura son duros, firmemente adherentes sobre el substrato y ofrecen una duradera protección contra la corrosión.

A las ventajas técnicas que ofrecen los preparados hidrolizados de ésteres de ácido silícico se contrapone la limitada capacidad para almacenamiento. Los ésteres de ácido silícico hidrolizados experimentan durante su almacenamiento modificaciones que conducen a una limitación del espacio de tiempo disponible para utilización. Estas modificaciones se deben al hecho de que los grupos hidroxilo libres de los silanoles son degradados de acuerdo con la ecuación.



De esta manera se forman siloxanos de alto peso molecular, de cadena larga o ramificados, que tienen en promedio más de 10 unidades Si-O, los cuales no poseen ningún grupo hidroxilo libre o sólo poseen pocos grupos hidroxilo libres. Dichos siloxanos no poseen por lo tanto ninguna propiedad aglutinante y como consecuencia de ello ya no pueden ser empleados para las finalidades de utilización arriba citadas. Dado que esta fijación de siloxano puede ser considerada como un proceso de envejecimiento, se habla por lo tanto de la duración en servicio útil (shelflife, en inglés) de los productos hidrolizados. Esta duración en servicio útil depende de varios factores, de los cuales se citarán en lo que sigue algunos:

- a) La cantidad de agua que se emplea en la hidrólisis;
- b) Tipo y cantidad del catalizador;
- c) Temperatura durante la realización de la hidrólisis;
- d) Duración de la reacción de hidrólisis;
- e) Tipo y cantidad del disolvente utilizado;
- f) Influencia de ultrasonidos durante la hidrólisis;
- g) Temperatura y humedad del aire, con el que es almacenado el producto hidrolizado.

Hasta ahora solamente era posible en



principio, mediante acomodación apropiada de estos factores entre sí, prolongar la duración en servicio útil de los productos hidrolizados de ésteres de ácido silícico.

5 Se han encontrado ahora aglutinantes a base de ésteres de ácido silícico hidrolizados y/o parcialmente hidrolizados, que están caracterizados por el hecho de que contienen estabilizadores tomados del grupo de éteres cíclicos, éter-alcoholes, ésteres de ácido
10 carboxílico y cetonas como agentes para la prolongación de su duración en servicio.

 Mediante la adición de estos estabilizadores puede prolongarse en más del doble el tiempo en almacenamiento de ésteres de ácido silícico hidroliza-
15 dos sin que se manifiesten desventajas de otro tipo. La cantidad de los estabilizadores a utilizar depende del tipo del compuesto. En general la cantidad a añadir es de aproximadamente 10%, referido a la cantidad global del preparado de éster de ácido silícico hidrolizado.
20 No obstante, también cantidades menores hasta llegar a aproximadamente 5%, proporcionan claras mejoras de la duración en servicio útil de los productos hidrolizados de ácido silícico.

 Los estabilizadores deben ser solubles en
25 el preparado de éster de ácido silícico hidrolizado en



la cantidad en que son empleados.

Entre los éteres cíclicos, que satisfacen estas condiciones, se cuentan principalmente éteres cicloalifáticos con forma de anillo con 6 átomos en el anillo, tales como por ejemplo 1,4-dioxano, 1,3-dioxano o trioxano. No obstante, pueden emplearse de acuerdo con el invento también éteres con forma de anillo con 5 átomos en el anillo, tales como por ejemplo dioxolano.

Como éter-alcoholes deben entenderse compuestos de la fórmula general R^1-O-R^2-OH , en que R^1 y R^2 significan radicales alcohilo o alcohileno iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de carbono. Como ejemplos se citarán: metoxibutanol, etoxietanol, butoxietanol, etoxihexanol.

Los ésteres de ácido carboxílico que pueden emplearse de acuerdo con el invento abarcan los ésteres alcohílicos C_1 hasta C_6 de ácidos carboxílicos alifáticos C_1 hasta C_4 , pudiendo el componente de alcohol del éster ser también un alcohol divalente, tal como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, propionato de etilo, glicolacetato de etilo.

Como cetonas se emplean de acuerdo con el invento aquellas cetonas que poseen una longitud de cadena hasta de 10 átomos de carbono, contándose dentro de este número el átomo de carbono del grupo ceto. Como



ejemplos de tales compuestos se citarán metiletilcetona, metilisobutilcetona, dietilcetona, di-n-propilcetona, diisobutilcetona.

5 Como ésteres de ácido silícico o sus productos hidrolizados deben entenderse preferiblemente los ésteres etílicos. Como aglutinante puede emplearse, no obstante, también los correspondientes productos hidrolizados de ésteres metílicos o ésteres alcohólicos C_3 y C_4 de ácido silícico.

10 Los estabilizadores son agregados al preparado hidrolizado de éster de ácido silícico bien sea antes de la hidrólisis de éste en la carga a base de éster de ácido silícico, agua, catalizador y disolvente, o la adición se efectúa mediante removido y mezclado conjunto en el producto hidrolizado terminado.

15 En los siguientes ejemplos se demostró el efecto estabilizador mediante investigaciones comparativas a $70^{\circ}C$. El tiempo de almacenamiento a la temperatura ambiente ($22^{\circ}C$) es, según la experiencia, 10 veces más largo que el tiempo de almacenamiento a $70^{\circ}C$.

EJEMPLO 1

25 Se produjeron diversas muestras con diferentes estabilizadores del siguiente modo: a 540 g de un polisilicato etílico con 40% de SiO_2 se agrega en por-



ciones una mezcla de 55 g de ácido clorhídrico acuoso al 1%, 305 g de alcohol etílico y 100 g del estabilizador citado en la Tabla 1 y la solución obtenida se almacena a 70°C. Se determinó el tiempo que transcurre hasta que gelifica la solución. A la muestra comparativa (muestra testigo) se añadieron 100 g de etanol en lugar del estabilizador.

La prolongación del tiempo de almacenamiento se desprende de la siguiente Tabla 1.

10

TABLA 1

Estabilizador añadido	Tiempo de almacenamiento a 70°C
<u>100 g</u>	<u>Días</u>
15 Muestra testigo	10
1,4-dioxano	24
Metiloxibutanol	17
Etoxietanol	13
Butoxietanol	12
20 Acetato de etilo	17
Acetato de butilo	17
Glicolacetato de etilo	13
Metiletilcetona	21
Metilisobutilcetona	17

25



EJEMPLO 2

Se produjeron varios preparados hidrolizados de ésteres de ácido silícico agregando en porciones a una mezcla de 100 g de ácido clorhídrico acuoso al 1% y 134 g de alcohol etílico a 666 g de ortosilicato tetraetilico. En cada caso a cada uno de los preparados se agregaron 100 g de los estabilizadores citados en la Tabla 2. La muestra testigo contenía en lugar del estabilizador, de modo adicional, la misma cantidad de alcohol etílico.

Se determinó el tiempo que transcurrió hasta la gelificación durante el almacenamiento a 70°C. Los resultados se deducen de la Tabla 2.

15

TABLA 2

Estabilizador añadido	Tiempo de almacenamiento a 70°C
100 g	Días
Muestra testigo	13
1,4-dioxano	40
20 Metiloxibutanol	38
Etoxietanol	26
Butoxietanol	21
Acetato de etilo	33
Acetato de butilo	32
25 Glicolacetato de etilo	28
Metiletilcetona	39
Metilisobutilcetona	31



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 1 de Diciembre de 1.972, bajo el N° 22 58 900.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para la preparación de soluciones estables en almacenamiento de ésteres de ácido silícico, parcialmente hidrolizados y parcialmente condensados, caracterizado porque se hace que los grupos OH existentes en los ésteres de ácido silícico establezcan total o parcialmente enlaces físicos con los grupos funcionales de compuestos del grupo de los éteres cíclicos

25

23 ENE.



cos, éter-alcoholes, cetonas y ésteres de ácido carboxílico solubles en estos ésteres de ácido silícico parcialmente hidrolizados y parcialmente condensados.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los éteres cíclicos, éter-alcoholes, cetonas y ésteres de ácido carboxílico se entremezclan con un éster de ácido silícico parcialmente hidrolizado y parcialmente condensado junto con el disolvente después de realizada la hidrólisis con ácido diluido.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se entremezclan simultáneamente con un éster de ácido silícico parcialmente condensado el disolvente deseado, el ácido diluido y un compuesto del grupo de los éteres cíclicos, éter-alcoholes, cetonas y ésteres de ácido carboxílico.

15 4ª.- Procedimiento para la preparación de soluciones estables en almacenamiento de ésteres de ácido silícico parcialmente hidrolizados y parcialmente condensados.

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

21-1-76

-12-



23 ENE.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

23 ENE. 1976

P.A.

Oscár de Elizaburu
Por Poder.

21-1-76

LFG.

-13-