

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	479518	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	10 Abril 1979	

479518

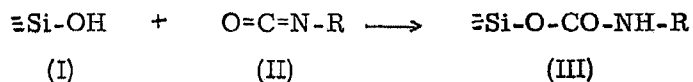
(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO7F 7/02	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANO-MINERALES DERIVADOS DE SILICES Y DE SILICATOS POR TRATAMIENTO CON ISOCIANATOS		
(71) SOLICITANTE (S)		
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
SERRANO, 117 MADRID-6		
(72) INVENTOR (ES)		
E. RUIZ HITZKY, M.N. FERNANDEZ HERNANDEZ y J. M. SERRATOSA MARQUEZ		
(73) TITULAR (ES)		
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS		
(74) REPRESENTANTE		
JAVIER TRUEBA GUTIERREZ		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de materiales de composición orgáno-mineral por reacción química de isocianatos con la superficie de sólidos silícicos. De forma más precisa, la presente invención se concreta en la reacción de isocianatos de diversa naturaleza con grupos silanoles presentes o creados sobre superficies minerales de sílices o de silicatos naturales o de síntesis.

La asociación del material orgánico a la superficie silícica se efectúa fundamentalmente a través de enlaces tipo sililuretano ($\equiv \text{Si-O-CO-NH-R}$), donde R puede ser un radical alifático o aromático, o incluso poseer alguna funcionalidad orgánica adicional.

El proceso puede ser esquematizado de la siguiente manera:



donde: (I) representa a grupos silanoles presentes en la superficie mineral; (II) un isocianato y (III) el producto resultante de composición organo-mineral. De forma más precisa, las especies (I) están localizadas en la superficie exterior de sílices amorfas sintéticas, o bien de silicatos naturales total o parcialmente atacados por ácidos o por bases. En el caso de los silicatos naturales, la presente invención se refiere de forma particular al mineral sepiolita, si bien, como ya se ha indicado anteriormente, el procedimiento concierne a cualquier sólido silícico con grupos Si-OH accesibles a los isocianatos. Por otro lado, las especies (II) que constituyen los reactivos de partida son compuestos orgánicos que poseen uno o dos grupos isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) en su molécula. De forma más concreta, los reactivos a que hacemos mención en esta patente, son del tipo de los mono-isocianatos con el grupo $-\text{NCO}$ unido a radicales de hidrocarburos saturados, aromáticos o insaturados (ejemplos: isocianato de butilo; isocianato de fenilo), o del tipo de los di-isocianatos, es decir $\text{R} = -\text{R}'-\text{NCO}$,

donde R' es un radical de hidrocarburo alifático o aromático (ejemplos: hexameten diisocianato; 2, 4 toluen diisocianato).

5 El procedimiento objeto de esta invención, conduce además a otros compuestos nitrogenados, especialmente a ureas simétricamente sustituidas que, de forma general, coexisten con las especies (III), permaneciendo depositadas sobre el material resultante. Estas especies se forman por hidrólisis de los isocianatos con el agua que pueda estar presente en el medio de la reacción o adsorbida sobre la superficie de los sólidos. Por otro lado, el empleo de diisocianatos conduce a materiales de composición organo-mineral con funciones activas -NCO, capaces de acoplarse a otros compuestos orgánicos monoméricos o poliméricos, especialmente a aquellos que poseen grupos aminos o hidroxilos, y entre estos últimos de forma particular los polialcoholes y los poliésteres que poseen grupos OH terminales. El empleo de estos últimos compuestos, conduce a materiales poliméricos del tipo de los poliuretanos, de composición organo-mineral, lo cual constituye la principal aplicación tecnológica derivada de la presente invención.

Descripción del procedimiento:

20 La obtención de los materiales de composición organo-mineral por tratamiento con isocianatos, objeto de la presente invención, puede efectuarse adoptando esencialmente dos tipos de condiciones experimentales:

25 La primera vía consiste en el tratamiento del sólido silíceo con isocianatos líquidos o disoluciones de éstos en disolvente inertes, como son por ejemplo los hidrocarburos. En estas condiciones, el sólido silíceo, finamente dividido, es previamente desecado (100-300°C) hasta peso constante) y posteriormente se trata con el isocianato puro o disuelto en un disolvente anhidro, bajo una agitación continua que asegure la dispersión de las partículas del sólido en el medio de la reacción. Es conveniente efectuar el tratamiento calentando la mezcla de la reacción y pasando una corriente de gas inerte tal como el nitrógeno. El aparato de síntesis consiste, 30 esencialmente, en un reactor provisto de un tubo vertical refrigerante con tubo de cloruro cálcico en su extremo, conteniendo una sustancia desecan

te para evitar en lo posible la entrada de agua en el medio reaccional. El proceso de obtención se desarrolla controlando el tiempo de reacción, siendo una hora de duración suficiente para que el equilibrio se haya alcanzado. El sólido resultante se aísla mediante decantación, centrifugación o filtrado, siendo aconsejable su conservación en recipientes que protejan de la humedad atmosférica.

Otra vía de obtención, consiste en el tratamiento de los sólidos silícicos por vapores de isocianatos. En estas condiciones, el sólido silícico (secado previamente) se introduce en un recinto de atmósfera controlada, y se somete a los vapores de los isocianatos adoptando el tiempo y la temperatura necesarias para una impregnación completa de la superficie mineral. El tratamiento puede efectuarse manteniendo el sistema en vacío o bien haciendo circular un flujo continuo de nitrógeno que arrastre los vapores del isocianato hacia el sólido silícico.

Ejemplo 1:

En un matraz de tres bocas, de capacidad de 1000 centímetros cúbicos, provisto de agitador mecánico, refrigerante de reflujo y embudo de adición, se introducen 50.0 gramos de sepiolita (partículas inferiores a 100 mallas) secada a 140°C durante una hora a la atmósfera, añadiendo seguidamente 800 centímetros cúbicos de una disolución bencénica de isocianato de fenilo que contiene 30.0 centímetros cúbicos de este reactivo. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante una hora recuperándose el sólido resultante mediante filtrado o centrifugación. Finalmente el sólido recuperado se lava con aproximadamente 200 centímetros cúbicos de benceno anhidro a fin de eliminar el isocianato en exceso.

El análisis químico del compuesto organo-mineral resultante, una vez secado a vacío, dió el siguiente resultado:

Carbono= 11.78 %

Nitrógeno= 2.12 %

Su espectro infrarrojo (región 1500-4000 cm^{-1}) muestra bandas a: 3720, 3680, 3550-3600, 3300, 3100, 3040, 2380, 2290, 1680, 1640, 1615, 1600, 1545 y 1500 cm^{-1} .

Su superficie específica determinada por adsorción de nitrógeno (método B. E. T.) es $65 \text{ m}^2/\text{gramo}$.

Ejemplo 2:

5 Consiste en un método similar al del ejemplo 1, excepto que como sólido silíceo se utilizó una sílice amorfa comercial (Ultrasil) secada previamente a 110°C durante 24 horas a la atmósfera. El producto organo-mineral resultante presenta el siguiente análisis químico:

Carbono= 13.71 %

Nitrógeno= 2.52 %

10 Hidrógeno= 1.66 %

Espectro infrarrojo: similar al del producto obtenido según el ejemplo 1, si bien no aparecen las bandas a 3720, 3680 y 3550-3600 (propios de la sepiolita), sino una ancha banda de 3700 a 3400 cm^{-1} aproximadamente.

15 Ejemplo 3:

Consiste en un método similar al del ejemplo 1, si bien el reactivo utilizado en este caso fué: isocianato de butilo.

Análisis químico:

Carbono= 7.48 %

20 Nitrógeno= 1.70 %

Espectro infrarrojo (región de $1500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$): 3680, 3550-3600, 3360, 2950, 2930, 2870, 2380, 2310, 1710, 1640, 1615 y 1555 cm^{-1} .

Ejemplo 4:

25 Una muestra de sepiolita se coloca en una cédula de vidrio conectada a un sistema de vacío y mediante un horno cilíndrico se calienta a 120°C bajo vacío, durante una hora, a fin de deshidratar la muestra. Seguidamente se hacen llegar vapores de isocianato de fenilo a una presión equivalente a la tensión de vapor del líquido a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C), y el sistema se mantiene durante una hora a 80°C . A continuación, se elimina el exceso de isocianato que no ha reaccionado con
30 la sepiolita, mediante aplicación de vacío dinámico durante una hora a la temperatura de 80°C . El producto resultante tiene una composición química

ca similar a la del producto obtenido en el ejemplo 1, y su espectro infrarrojo es prácticamente idéntico al de aquél, si bien en este caso la banda a 3720 cm^{-1} disminuye muy fuertemente de intensidad. El producto resultante ha de conservarse igualmente al abrigo de la humedad.

5

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

10

1) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANOMINERALES DERIVADOS DE SILICES Y DE SILICATOS POR TRATAMIENTO CON ISOCIANATOS", caracterizado porque se trata el sólido silíceo finamente dividido y previamente desecado hasta peso constante ($100-300^{\circ}\text{C}$), con un isocianato, $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$, en el que R representa un grupo alquilo, saturado o insaturado, un grupo arilo, o bien un grupo $\text{R}'-\text{NCO}$ siendo R' un radical alquilo o arilo .

15

2) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el isocianato se emplea puro y en estado líquido.

20

3) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el isocianato se emplea puro y en estado gaseoso.

4) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el isocianato se emplea disuelto en un disolvente inerte.

5) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el sólido silíceo empleado es sepiolita.

25

6) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el isocianato empleado es isocianato de fenilo.

7) Un procedimiento según reivindicación 1 y caracterizado porque el isocianato empleado es isocianato de butilo.

30

8) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANO-MINERALES DERIVADOS DE SILICES Y DE SILICATOS POR TRATAMIENTO CON ISOCIANATOS" tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de siete páginas escritas por una sola cara.

5

Madrid, 10 de Abril de 1979

