



415488

PATENTE DE INVENCION ⁴¹⁵⁴⁸⁸
Le A 14 328-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTE-
TICOS INORGANICO-ORGANICOS.

Int. Cl. ² <u>C08L</u>

f.e. 11-6-75

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Ya es conocido el obtener materiales sinté-
ticos de poliuretano, o bien poliúrea, a partir de po-
liisocianatos y compuestos con átomos de hidrógeno ac-
tivos. Las propiedades de esta clase de polímeros se
5. puede variar en múltiples formas. La elevada resisten-



5. cia, elasticidad y resistencia a la abrasión son unas propiedades especialmente apreciadas en estos productos. Por otra parte, su estabilidad al calor y en particular su estabilidad dimensional permanente a temperaturas superiores a 120° C son solo moderadas. El empleo de los productos como elementos de construcción y estructurales está limitado debido a su desfavorable resistencia a la inflamación. Si bien su resistencia a la inflamación se puede mejorar mediante la incorporación de agentes inhibidores de la inflamación, sus propiedades mecánicas se afectan de esta manera generalmente en forma adversa.

10. También es conocida la obtención de materiales sintéticos de gel de sílice inorgánicos a partir de soluciones acuosas de silicatos alcalinos por acción de ácidos (potenciales), que han alcanzado especial importancia como cementos, revestimientos de superficies. También, materiales espumados ligeros han sido obtenidos a base de silicatos alcalinos. Los productos muestran una elevada estabilidad de forma bajo calor y son totalmente incombustibles.

15. Sin embargo, son frágiles y tiene una resistencia relativamente reducida. Como materiales espumados tienen una reducida solicidad a la carga y se desmenuzan bajo los efectos de presión. Sería por lo tanto deseable combinar entre sí las buenas propiedades de los materiales sintéticos inorgánicos y de los orgánicos y eliminar las propiedades negativas de ambos.

20. Por esta razón no han faltado ensayos para la obtención de materiales sintéticos combinados sin que, sin embargo, se haya podido alcanzar la meta fijada.

30. Así, por ejemplo, se mezclaron poliuretanos con



5. ácido silícico activo como material de carga y a continuación se vulcanizó. Similar a como sucede al emplear hollín altamente activo, se observa aquí un cierto efecto reforzador: la resistencia a la tracción y el módulo se incrementan, el alargamiento a la rotura disminuye. El material, sin embargo, no se modifica fundamentalmente en su cuadro de propiedades mediante el empleo simultáneo de ácido silícico, posiblemente debido a que está presente un sistema bifásico en el cual solo el poliuretano forma una fase coherente, mientras el ácido silícico está incorporado en ella como parte incoherente. Las zonas incoherentes muestran diámetros de una magnitud de 3 - 100 μ . Se trata aquí, por lo tanto, de sistemas bifásicos heterogéneos relativamente bastos. La interacción entre las 2 fases está muy limitada, tanto debido a la superficie límite relativamente pequeña, como también debido a la naturaleza química muy diferente de las 2 fases.
- 10.
- 15.

20. También se ha propuesto el emplear el ácido silícico en forma de microfibras. El efecto reforzador, si bien aumenta debido a la morfología específica, por otra parte, resultan forzosamente mayores las zonas incoherentes, por lo que se reduce la interacción química entre ambas fases. Se mantiene el carácter fundamental de un material sintético bifásico heterogéneo basto.

25. También se ha propuesto hacer reaccionar una solución acuosa de un silicato alcalino con un poliisocianato de bajo peso molecular, por ejemplo, 4,4'-difenilmetanodiisocianato. Aquí se obtienen, en la mayoría de los casos, unos materiales espumados en los cuales la fase isocianato se hace reaccionar bajo los efectos del agua
- 30.



y el dióxido de carbono formado espuma la masa, con lo cual una parte del dióxido de carbono reacciona con la fase silicato acuosa que la rodea bajo gelificación de la superficie límite.

5. La reacción se efectúa preferentemente con una cantidad predominante de silicato, resultando así una mezcla que es una emulsión del isocianato en una solución de silicato coherente. Por lo tanto, la espuma resultante es, en su carácter, una espuma de silicatos que contiene zonas de poliúrea espumada incoherente. Las propiedades de una espuma de esta clase no se diferencian esencialmente de aquellas de una espuma de silicato puro. En efecto, los materiales espumados obtenidos de esta manera son frágiles y de limitada solitud mecánica.
- 10.
15. Un efecto similar se encuentra también en otros isocianatos, tales como el ciclohexilisocianato, fenilisocianato, hexametilendiisocianato, 2,4-difenilmetanodiisocianato, tolulendiisocianato, así como los productos de adición de estos isocianatos con glicoles de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanediol, 1,6-hexandioli, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano. El componente orgánico, que muestra grupos isocianatos, adicionado a la solución de silicato, actúa en efecto como endurecedor, pero influencia solo en forma reducida las propiedades del material espumado formado y frecuentemente hasta el sentido negativo.
- 20.
25. El componente orgánico se encuentra evidentemente en el armazón del silicato terminado esencialmente como material de carga.
30. Por otra parte, al emplear un exceso cuantita-

415488



5. tivo de isocianato, se obtienen materiales espumados de poliúrea que contienen incorporada en forma dispersada una fase de silicato incoherente. Por lo tanto, las propiedades son esencialmente las de un material de poliúrea relleno con ácido silícico con correspondiente buena combustibilidad y extraordinaria fragilidad.

10. Si se trabaja según las enseñanzas de esta proposición se aprecia que las mezclas de solución acuosa de silicato de sodio y difenilmetanodiisocianato forman unas emulsiones relativamente bastas. Esta desventaja se puede reducir considerablemente mediante la adición recomendada de emulsionantes o bien de agentes estabilizadores de la espuma, con lo cual las emulsiones primarias se vuelven de partícula mas fina y mas estables.

15. Sin embargo, el cuadro de propiedades se mantiene insatisfactorio; en especial los materiales sintéticos combinados obtenidos muestran una destacada fragilidad y reducida resistencia. De los resultados hasta ahora obtenidos se puede deducir que los materiales sintéticos combinados de los silicatos y materiales orgánicos no ofrecen ventajas decisivas en comparación con los materiales puramente orgánicos o puramente inorgánicos.

20. Se ha descubierto ahora un procedimiento que permite la obtención de materiales sintéticos inorgánicos-orgánicos, macroscópicamente totalmente homogéneo, que representan xerosoles del tipo sólido/sólido, similares a los conocidos materiales de tipo ABS. Los materiales compuestos totalmente nuevos, obtenidos de esta manera, son unos materiales sintéticos extraordinariamente valiosos que se diferencian ventajosamente en sus propiedades de

25.

30.



los materiales puramente orgánicos o puramente inorgánicos. En especial se caracterizan por una alta resistencia, elasticidad, estabilidad a la forma bajo el calor y difícil inflamabilidad.

5. Sorprendentemente se ha descubierto que se obtienen materiales sintéticos inorgánico-orgánicos de alta resistencia, elasticidad, estabilidad a la forma e inflamabilidad, si prepolímero-ionómeros líquidos, que aún contienen agrupaciones reactivas, se mezclan homogéneamente con soluciones acuosas de silicatos alcalinos y el sol formado se deja terminar de reaccionar a un xerosol.
10. En forma especialmente sencilla se puede realizar el procedimiento con prepolímero-ionómeros que muestren grupos isocianato en posición final, obteniéndose estos prepolímeros preferentemente de poliisocianatos. Se ha reconocido, sin embargo, que para el destacado cuadro de propiedades de los materiales sintéticos inorgánico-orgánicos nuevos formados, la existencia de grupos isocianato es útil, pero no decisiva. Además, los polímeros orgánicos adecuados no están limitados a productos del procedimiento de poliadición de isocianato. Como criterio esencial se reconoció mas bien la distribución coloide y la penetración entre sí de ambas fases, con lo cual resultan posibles efectos superficiales o bien de interfase que son características para los xerosoles. Esta morfología coloide, que determina esencialmente las propiedades de los materiales compuestos de la presente invención, se obtiene si, para la mezcla con la solución de silicato, se emplean prepolímero-isómeros, es decir, dicho en general, precusores de polímeros oligómeros iónicamente modifica-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dos.

5. Mediante el empleo de prepolímero-ionómeros, es decir, precursores de polímero oligómero, que contienen grupos aniónicos y/o catiónicos, se logra una distribución tan homogénea de las fases orgánicas y acuosas inorgánicas de manera que se formen soles en los cuales la fase dispersa se encuentra en dimensiones entre unos 20 nm y 2 μ , preferentemente entre 50 nm y 700 nm, con lo que las interacciones químicas aumentan en órdenes de magnitudes y se obtienen materiales compuestos nuevos. En particular, es posible por lo tanto, al emplear prepolímero-ionómeros, el obtener una estructura de fibra coloidal de manera que ambas fases puedan estar presentes como sistemas coherentes. Esto significa que se obtiene un material compuesto macroscópica, y en muchos casos hasta microscópicamente, homogéneo, que reúne las ventajas de los materiales sintéticos inorgánicos y orgánicos.
- 10.
- 15.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos orgánicos-inorgánicos de alta resistencia, elasticidad, estabilidad a la forma y no inflamables, constituidos de un material compuesto de gel de ionómero-ácido polisilícico, presente como xerosol coloidal, mediante mezcla de una solución acuosa de silicato con

20.

25. a) un prepolímero orgánico con grupos reactivos capacitados para la poliadición y/o policondensación y/o polimerización,
- b) en caso dado, de otro compuesto provocador de endurecimiento de los silicatos hidrosolubles, así como
30. c) en caso dado, de ulteriores agentes auxiliares y adi-



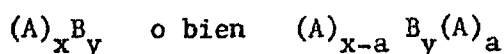
- tivos,
y dejar reaccionar el sistema así obtenido, caracterizado,
porque como prepolímero orgánico a), con grupos capacita-
dos para la poliadición y/o policondensación y/o polime-
rización, se emplea un prepolímero que, junto con tales
grupos reactivos, contenga como mínimo, además, un grupo
iónico.
- Objeto de la presente invención son, además,
los materiales sintéticos inorgánico-orgánicos de alta
resistencia, elasticidad, estabilidad a la forma bajo ca-
lor e ininflamabilidad, que esencialmente se componen de
un material compuesto homogéneo de
- a) silicato de alto peso molecular y
 - b) un producto de poliadición, policondensado y/o políme-
ro orgánico de alto peso molecular
- caracterizado, porque el componente orgánico del material
compuesto contiene 2 a 200 miliequivalentes/100 g. de gru-
pos iónicos homeopolarmente enlazados.
- Con el procedimiento de la presente invención
se obtienen, por lo tanto, materiales sintéticos nuevos
como mínimo con 2 componentes:
- 1) Un prepolímero-ionómero orgánico, que contiene aún
agrupaciones reactivas.
 - 2) Una solución acuosa de un silicato alcalino.
- Bajo un prepolímero-ionómero con agrupaciones
reactivas se han de entender los productos que
- a) en promedio, se componen como mínimo de 2 elementos
básicos (monómeros) de los cuales como mínimo 1 y como
máximo la mitad lleva un grupo iónico y que, adicional-
mente



b) lleva como mínimo un grupo reactivo, preferentemente en posición final, que permite obtener de los prepolímeros productos de poliadición, policondensados y/o polímeros.

5.

En el prepolímero-ionómero, a emplear en el procedimiento de la presente invención, se trata por lo tanto de compuesto de las fórmulas generales



10.

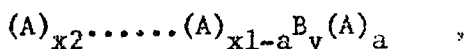
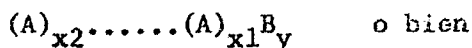
en la que A significa un elemento no ionómero y B significa un elemento iónico, x significa un número entero de 1 - 100, preferentemente de 1 - 10, y significa un número entero de 1 - 50, preferentemente 1 - 2, y a significa un número entero de 1 - 50, preferentemente 1 - 5, donde, además, A significa elementos básicos iguales o diferentes y donde A, o bien B, pueden estar enlazados entre sí o bien uno con otro, directamente o a través de miembros de puente y donde, finalmente, como mínimo uno de los elementos básicos A y/o B muestran un grupo reactivo capacitado para la sintetización de un producto de poliadición, policondensado o polímero.

15.

20.

Bajo prepolímero-ionómeros se entienden, además, también las mezclas de los productos de arriba $(A)_{x1} B_y$, o bien $(A)_{x1-a} B_y (A)_a$ con $(A)_{x2}$. En tales mezclas se forman, bajo las condiciones de reacción, unos productos asociados de las fórmulas generales

25.



415488



en las que x_1 y $x_2 = x$

que, a su vez, se pueden considerar como prepolímero-ionómeros.

5.

Los miembros de puente que se presentan, en caso dado, entre los elementos básicos A y/o B son especialmente agrupaciones uretano, urca, amida, éster, carbonato, éter, tioéter, biuret, alofanato, isocianurato, uretdiona, carbodiimida, sulfona, imida, hidantofna, o triazina, que pueden presentarse en los prepolímero-ionómeros en forma sencilla o múltiple. Naturalmente, también pueden presentarse varios de los grupos mencionados uno al lado del otro.

10.

15.

En los elementos básicos A y B se trata de restos hidrocarburos alifáticos, preferentemente con 1 a 20 átomos de carbono, restos hidrocarburo cicloalifáticos, preferentemente con 4 - 14 átomos de carbono, restos hidrocarburo aromáticos, preferentemente con 6 - 14 átomos de carbono, restos hidrocarburo aralifáticos, preferentemente con 7 - 16 átomos de carbono que, en el caso de los elementos B puede llevar adicionalmente grupos iónicos, tales como, por ejemplo, grupos carboxilato, sulfonato, fosfonato, monosulfato, difosfato, amonio o sulfona.

20.

25.

Como grupos reactivos, capacitados para la poliadición, policondensación o polimerización entran ante todo en consideración: los enlaces dobles capaces de polimerización, los grupos reactivos con relación al formaldehído, tales como los grupos amino acilados o los grupos fenólicos, los grupos amino básicos, los grupos de efecto cuaternizante, los grupos de haluro de ácido, los grupos epóxidos, los grupos metilo, los grupos mercapto, etc. Tie

30.



5. ne especial preferencia, como agrupación reactiva, el grupo isocianato que también se puede presentar en forma oculta, por ejemplo, como uretdiona o producto de adición de caprolactama. Los prepolímero-monómeros, a emplear según el procedimiento de la presente invención, muestran preferentemente 1 - 10, especialmente 2 - 4 de tales grupos reactivos.
10. Los pesos moleculares medios de los prepolímero-ionómeros no asociados deberán encontrarse entre 200 y 8.000, preferentemente entre 300 y 5.000. El contenido en grupos iónicos deberá ser entre 2 y 200 miliequivalentes por 100 gramos de prepolímero. Preferentemente se encuentra el contenido entre 3 y 100 miliequivalentes por 100 gramos.
15. Prepolímero-ionómeros adecuados son, por ejemplo, los condensados previos de aminoplastos o fenoplastos modificados por grupos amónicos cuaternarios, grupos ácido carboxílico o sulfónico, o los copolímeros de etileno/ácido acrílico, isobutileno/anhídrido maléico, o las
20. poliamidas con grupos amino o carboxilo libres, o los correspondientes poliepóxidos, o bien los productos de adición de di- 6 poliepóxidos con di- 6 poliaminas y/o ácidos di- 6 policarboxílicos.
25. Las combinaciones de los polímeros no iónicos usuales, o de sus etapas previas, con emulsionantes asimismo usuales y diferentes con relación a los elementos básicos de los polímeros, no se han de entender sin embargo bajo la expresión prepolímero-ionómeros.
30. Prepolímero-ionómeros preferentes son los prepolímeros obtenidos según el así llamado procedimiento de



- poliadición de isocianato, que ya se han descrito múltiples veces en los últimos tiempos. Para el especialista no es ningún problema fijar prácticamente cada reacción de isocianato conocida en una etapa de prepolímero, como mínimo pasajeramente. Entre los prepolímeros no sólo se cuentan los productos de adición de poliisocianatos con alcoholes, mercaptanos, ácidos carboxílicos, aminas, úreas, amidas, sino también los productos de adición de los poliisocianatos consigo mismo, tales como las uretdionas, isocianuratos, carbodiimidias, que se obtienen fácilmente de los poliisocianatos monómeros bajo aumento del peso molecular. También son conocidas para el especialista las diferentes posibilidades para la introducción de grupos iónicos en tales prepolímeros.
- 5.
- 10.
15. En principio se puede decir que para el procedimiento de la presente invención se pueden emplear los mismos prepolímeros-ionómeros, como por ejemplo, para la obtención de dispersiones acuosas de poliuretano (véase patente austriaca 297.323).
20. Los grupos en la posición final pueden ser de distintas clases, por ejemplo, grupos amino, biuret, mercapto, metilol, amida, clorocarbonilo o halógeno alquilo. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención prepolímero-ionómeros que tengan grupos
25. isocianatos en posición final, ya que el grupo isocianato ofrece las más múltiples posibilidades para seguir reaccionando con reactivos adecuados, o también consigo mismo, a polímeros de alto peso molecular. Al emplear NCO-prepolímeros en el procedimiento de la presente invención se forma, por la reacción de NCO/agua, además dióxido de carbono
- 30.



5. que reacciona como endurecedor para el componente silicato. Esto significa que en los NCO-prepolímeros se trata de sustancias de partida adecuadas para el procedimiento de la presente invención que, no solo puede seguir reaccionando bajo poliadición, policondensación o bien polimerización a compuestos de alto peso molecular, sino que, además, simultáneamente asume el papel del endurecedor para el componente silicato.

10. Además, los prepolímero-ionómeros con grupos NCO en posición final tienen especial preferencia también porque los poliúrea-ionómeros, formados en la reacción en combinación con soluciones de silicatos, dan unos materiales sintéticos de calidad especialmente alta.

15. La obtención de los NCO-prepolímeros iónicos, preferentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención, se efectúa, en forma conocida, por ejemplo, por reacción de compuestos polihidroxílicos con un peso molecular de unos 400 - 5.000, especialmente polihidroxipoliésteres o bien polihidroxipoliéteres, en caso dado, en mezcla con alcoholes polivalentes con un peso molecular inferior a 400 con cantidades en exceso de poliisocianatos, por ejemplo, hexametildiisocianato, 2,4-diisocianato-tolueno, 2,6-diisocianato-tolueno, 4,4-diisocianatodifenilmetano, etc.

25. La modificación iónica se efectúa, por ejemplo, empleando simultáneamente un amino alcohol terciario, tal como dimetilaminoetanol, o N-metildietanolamina y ulterior cuaternización con un agente de alquilación.

30. Para la modificación aniónica se puede emplear, por ejemplo, una sal de un amino ácido o de un ácido ami-



5. nosulfónico. Para la obtención de los prepolímeros iónicos también se pueden emplear los carboxidíoles, tales como, el ácido tartárico, el ácido dimetilolpropiónico o los productos de adición de anhídridos de ácido con políoles y sus sales. Debido a la estabilidad limitada al almacenamiento de los prepolímeros, que aún contiene grupos reactivos tales como grupos hidroxilo, grupos carboxilo libres no neutralizados, grupos uretanos y grupos úrea, se recomienda en general preparar los prepolímeros poco antes de la reacción.
10. Sin embargo, también los prepolímeros en sí conocidos, especialmente aquellos a base de isocianatos aromáticos, se pueden modificar ulteriormente a ionómeros, por ejemplo por reacción con sultonas, β -lactonas, por injerto de, por ejemplo, ácido (met)-acrílico o ácido crotonico o, finalmente, con ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, oleum o trióxido de sulfuro. En especial se obtienen, también por reacción de isocianatos aromáticos, tales como tolulendiisocianatos, difenilmetanodiisocianatos, y
15. los productos de fosgenación conocidos de los productos de condensación de monoaminas aromáticas, especialmente anilina y aldehidos, especialmente formaldehido, con ácido sulfúrico, oleum, o trióxido de sulfuro, unos prepolímero-ionómeros excelentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención que, en la mayoría de los casos, muestran una alta estabilidad al almacenamiento.
20. Tales poliisocianatos sulfonados, que por lo general aún contienen grupos uretdiona, urea, diuret, formados por reacciones secundarias durante la sulfonación, y demostrables espectroscópicamente por infrarrojo, y en especial
- 25.
- 30.

415488

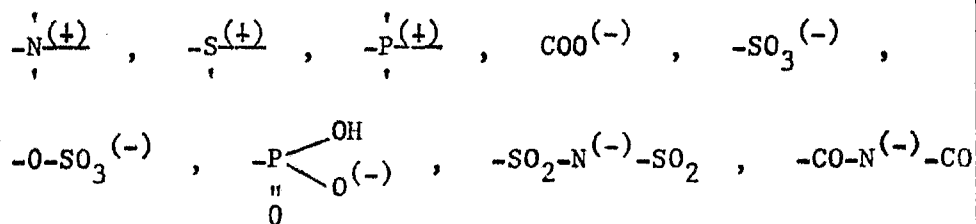


grupos uretanos y/o alofanato por la polimodificación efectuada antes de la sulfonación, son por lo tanto especialmente preferentes como prepolímero-ionómeros.

5. También en la sulfonación de un diisocianato sencillo, tal como, por ejemplo, difenilmetanodiisocianato, se obtiene en todos los casos un prepolímero-ionómero, ya que simultáneamente con la sulfonación se presenta un aumento de la molécula, por ejemplo, a través de un grupo urea, biuret, uretdiona.
10. Preferentemente, sin embargo ya para la sulfonación, se emplean prepolímeros, por ejemplo, los productos de fosgenación de productos de condensación de anilina/formaldehído de mayor peso molecular, que se caracterizan por una viscosidad de 50 - 10.000, preferentemente 100 - 5.000 Centipoise a 25° C.
15. Asimismo tienen especial preferencia los productos de reacción de 50 - 99 moles de diisocianatos aromáticos con 1 - 50 moles de glicoles usuales, monoaminas, polieterglicoles, polidioeterglicoles, poliester glicoles.
20. Aquí se puede introducir el centro iónico empleando simultáneamente glicoles adecuados, pero también, por ejemplo, mediante sulfonación ulterior, injerto de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido maléico, ácido crotónico, reacción con sulfonas, β -lactonas u otros métodos en si conocidos.
25. Para garantizar la elevada compatibilidad deseada de los prepolímero-ionómeros con la solución acuosa de silicato es ya suficiente un contenido muy reducido de grupos iones, por ejemplo, 2 miliequivalentes/100 g. Preferentemente asciende el contenido a 5 - 100 miliequiva-
- 30.

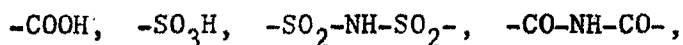


5. lentes/100 g. En casos especiales, por ejemplo, en los prepolímero-ionómeros con grupos isocianatos poco reactivos, u otros grupos finales, puede aumentar el contenido en grupos de iones a aproximadamente 200 miliequivalentes/100 g. Bajo grupos iones no solo se han de entender aquí los grupos de sal previamente formados, tales como, por ejemplo,



10. $-\text{Ar}-\text{O}^{(-)}$

sino también aquellos grupos que, en presencia de silicatos alcalinos, forman grupos salinos, por ejemplo,



15. así como los grupos OH fenólicos. Naturalmente también pueden estar contenidos en los prepolímeros 2 ó más de los grupos mencionados.

20. También pueden presentarse prepolímero-betaínas que contengan una agrupación aniónica y una agrupación catiónica en la misma molécula, o complejos, que contengan simultáneamente prepolímeros aniónicos y catiónicos.

25. Grupos formadores de iones muy preferentes son los terc. $-\text{N}-$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{Ar}-\text{OH}$. De estas se ha de transformar el grupo terc. amino, antes de su reunión con la solución de silicato alcalino, en un grupo amónico cuaternario, para lo cual son adecuados agentes de alquila-



ción, pero también los ácidos inorgánicos u orgánicos.

5. Mediante la modificación iónica efectuada en la forma usual se obtienen ionómero-prepolímeros que, frecuentemente, muestran una viscosidad superior a 2.000 cP y a veces hasta 100.000 cP/25° C y más. En los casos donde tales viscosidades elevadas son desventajosas para la ulterior elaboración, se puede reducir la viscosidad mediante adición de isocianatos de viscosidad mas baja, o también mediante disolventes inertes. Mediante la combinación
10. de ionómero-prepolímeros con isocianatos de baja viscosidad usuales se puede lograr, además, una prolongación del tiempo del proceso de endurecimiento.

15. Prepolímero-ionómeros muy especialmente preferentes se obtienen por sulfonación de prepolímeros aromáticos. En el caso mas sencillo es suficiente la reacción de los prepolímeros con ácido sulfúrico concentrado u oleum. Estos productos se pueden mezclar bien directamente como prepolímero-ionómeros con soluciones acuosas de silicatos, con los que se forma in situ la correspondiente sal metálica. Pero también se puede neutralizar el producto de sulfonación primeramente en forma parcial o total, por ejemplo, mediante adición de aminas, tal como trimetilamina, trietilamina, metilmorfolina, piridina, dimetil-anilina, alcoholes metálicos, por ejemplo, Na-terc. butanolato, K-isopropanolato. Pero también se puede neutralizar con óxidos de metal, hidróxidos o carbonatos de metal, sólidos o suspendidos en diluyentes. El óxido de calcio, el óxido de magnesio, el carbonato de calcio, el carbonato de magnesio, así como la dolomita, son por ejemplo especialmente adecuados.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Para la neutralización son además especialmente adecuadas las aminas terciarias no volátiles de peso molecular superior, ya que en la ulterior reacción con la solución de silicato alcalino no se evaporan. Son estos, especialmente, los productos de alcoxilación de aminas primarias o secundarias, o también poliésteres o poliácridatos con átomos de nitrógeno terciarios, así como los conocidos productos de condensación a base de epiclorohidrina y poliaminas, tal y como se emplean por ejemplo, para la solidificación en mojado de papel. Tienen preferencia 10. los productos de policondensación de aminas débilmente básicas o bien estéricamente impedidas, ya que, en caso contrario, al emplear poliaminas, se puede presentar un aumento demasiado fuerte de la viscosidad.

15. La selección de los agentes de neutralización adecuados se determina, además, por el hecho de si el prepolímero-ionómero (parcialmente) neutralizado ha de mantenerse estable al almacenamiento durante un periodo de tiempo mas largo o si se ha de hacer reaccionar inmediatamente con la solución de silicato alcalino al gel de ionómero-ácido silícico. En este último de los casos se pueden emplear para la neutralización, sin impedimento alguno, también aquellas aminas terciarias que aún contengan grupos reactivos tales como -OH, -NHR, -CO, -NH₂. Para la obtención de prepolímeros estables al almacenamiento debieran 20. bloquearse tales grupos previamente mediante reacción con, por ejemplo, monoisocianatos.

30. Como ya se ha mencionado, tienen especial preferencia los prepolímero-monómeros con grupos NCO, ya que simultáneamente se encargan de la función del endurecedor



con respecto a la solución de silicato alcalino y, por lo tanto, en general, no se necesitan endurecedores adicionales.

5. También en la reacción con grupos carboxilo o con amino-carbamatos se disocia CO_2 que actúa como endurecedor. Finalmente también se forma CO_2 cuando se trabaja en presencia de catalizadores que producen la formación de carbodiimida, tales como óxido fosfolínico. En todas estas reacciones consiste una ventaja especial del procedimiento de la presente invención el que, en la mayoría de los casos, el ácido carbónico formado se difunda cuantitativamente y prácticamente en forma inmediata en la fase acuosa, produciendo allí el endurecimiento de la solución de silicato.
- 10.
15. Menos preferente, pero sin embargo asimismo adecuados dentro del margen del procedimiento de la presente invención, son los prepolímero-ionómeros con grupos metilol en posición final, o grupos amino acilados, o grupos fenólicos que son capaces de reaccionar con el formaldehído. Tales prepolímero-ionómeros se describen igualmente en la patente austriaca 297.323. Para el endurecimiento de este grupo de prepolímero-ionómeros se le agregan a la solución de silicato, o también al componente ionómero, componentes de reacción adecuados, conocidos por el especialista, tales como formaldehído, o compuestos disociadores de sales, o bien úrea, resinas de melamina, condensados previos de fenol-formaldehído. El endurecimiento se puede efectuar alcalinamente por el silicato o también a
- 20.
25. continuación del endurecimiento del silicato en forma ácida mediante un exceso de endurecedores de silicato de
- 30.



5. reacción ácida. También el formaldehído adicionado puede actuar, por desproporcionamiento a metanol y ácido fórmico, como endurecedor mas lento. Naturalmente también se pueden emplear como endurecedores isocianato de bajo peso molecular, así como prepolímeros de isocianato, pudiendo ser estos compuestos mono- o polifuncionales, iónicos o no iónicos.
10. Otro grupo muy adecuado de prepolímero-ionómeros son las resinas de poliéster que llevan enlaces dobles C=C insaturados en combinación con monómeros de vinilo, por ejemplo, estireno y catalizadores de polimerización adecuados. Para el endurecimiento de los componentes inorgánicos se han de adicionar a estos sistemas adicionalmente endurecedores, tales como los ya mencionados isocianatos de las mas distintas clases, o compuestos que en presencia de alcali acuoso liberen ácido, tales como por ejemplo, los ésteres, anhídrido y haluros de ácidos carboxílicos, ácido carbónico o ácido sulfónico, así como los endurecedores orgánicos usuales, por ejemplo, las sales de
15. aluminio, magnesio o zinc. Además, como prepolímero-ionómeros son adecuados los componentes de las reacciones de condensación que se desarrollan bajo disociación de ácidos (potenciales), tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, fosgeno. Tales prepolímeros son, por ejemplo, los
20. cloroformiatos iónicos oligómeros, así como los cloruros de ácido o los compuestos de halógeno-alquilo, así como la poliamina. El especialista conoce muchas de estas reacciones de condensación que, por lo general, no se realiza en escala industrial ya que la necesidad de un aceptor de
25. ácido y su ulterior eliminación hacen que los procedimien-
- 30.



tos sean antieconómicos. Dentro del margen de la presente invención, tales reacciones son hasta especialmente adecuadas, ya que la liberación de un componente ácido es deseable para el endurecimiento del componente silicato.

5. Además tienen especial preferencia los precursores de los polímeros estables a las altas temperaturas, por ejemplo, poliimidadas, poliimidantoinas, polibenzimidazolones, por ejemplo, los ácidos oligoamidocarboxílicos capacitados para la formación de imidas. Tales prepolímeros dan, en combinación con soluciones de silicato, unos materiales compuestos especialmente termoestables.

10. Bajo soluciones acuosas de silicatos alcalinos se entienden las soluciones en agua de silicato de sodio y/o silicato potasio, denominadas generalmente como "was-serglas". También se pueden emplear las soluciones industriales en bruto que adicionalmente pueden contener, por ejemplo, silicato de calcio, silicato de magnesio, boratos y aluminatos. La proporción Me_2O/SiO_2 no es crítica y puede oscilar dentro de los límites usuales; preferentemente asciende a 4 - 0,2. Si el contenido de agua del material sintético obtenido primeramente por reacción con el prepolímero-ionómero tiene un papel secundario, ya que no molesta o porque se puede retirar fácilmente por secado, se puede emplear sin impedimento alguno silicato de sodio neutro, del cual se pueden preparar soluciones al 25 - 35 %. Preferentemente se emplean, sin embargo, soluciones de silicato al 32 - 54 %, que solo con una alcalinidad suficiente muestran la viscosidad necesaria para una elaboración sin problema alguno inferior a 500 Poise. También se pueden emplear soluciones de silicato amónico,



siendo éstas, sin embargo menos preferentes. Se puede tratar aquí de soluciones verdaderas o también coloidales.

5. La solución de la concentración depende ante todo del producto final deseado. Los materiales compactos o de células cerradas se preparan preferentemente con soluciones concentradas de silicato que, en caso dado, se ajustan a una viscosidad mas reducida mediante adición de hidróxido alcalino. De esta manera se pueden obtener
10. soluciones al 40 - 70 %. Por otra parte, para la obtención de materiales espumados ligeros, de poros abiertos, se dá preferencia a soluciones de silicato con un contenido de un 20 - 40 %, para lograr así viscosidades bajas, tiempos de reacción suficientemente largos y pesos especificos
15. reducidos. También al emplear en grandes cantidades materiales de carga inorgánicos, de partícula fina, se da preferencia a las soluciones de silicato con un contenido de un 20 - 45 %.

20. La obtención de los materiales sintéticos inorgánico-orgánicos según la presente invención es sencilla. Tan solo es necesario mezclar homogéneamente el prepolímero-ionómero con la solución acuosa de silicato alcalino, presentándose en la mayoría de los casos inmediatamente el endurecimiento de la mezcla. Las mezclas son emulsiones o bien soles típicamente de partículas finas, no son
25. ópticamente claras sino en la mayoría de los casos opacas o bien blanco lechosas. En ellas parece estar preformado el ulterior xerosol.

30. La mezcla de los componentes no es estable. Los así llamados "tiempos de procesabilidad", durante los cua-



5. les las mezclas se pueden elaborar, dependen ante todo de la naturaleza química de los grupos reactivos del prepolfimero-ionómero, de la cantidad total de endurecedor de silicato liberado, así como de la concentración de la solución de silicato. Estos tiempos ascienden entre 0,2 segundos y aproximadamente 1 segundo. En los prepolímero-ionómeros, que no contienen grupos NCO, se pueden alcanzar también tiempos de procesabilidad de varias horas hasta unos 2 días. Tienen preferencia los tiempos de procesabilidad de aproximadamente 1 segundo hasta unos 20 minutos. De esto se desprende que por lo general la mezcla se efectúa directamente antes de la conformación.

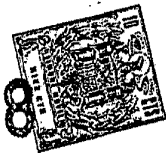
10. Es considerablemente sorprendente que, por ejemplo, la reacción entre un prepolímero que lleve grupos NCO y la solución de silicato alcalina se desarrolle prácticamente en su totalidad en el plazo de pocos segundos, no presentándose bajo ausencia de compuestos volátiles, ninguna formación de burbujas. Esto significa que dentro del periodo de reacción breve todo el dióxido de carbono, desarrollado por la reacción de los grupos NCO con agua, sea difundido a través de la superficie límite a la fase acuosa y ya con ello contribuye a la magnitud extraordinaria de la superficie entre fases, que es una característica principal del procedimiento de la presente invención y que contribuye al cuadro de propiedades sorprendente.

15. La obtención de los nuevos materiales compuestos de ionómero-gel de ácido silícico se puede realizar según tecnologías en principio conocidas, por ejemplo, en la forma como se obtienen los poliuretanos colados o espumados.

20. La obtención de los nuevos materiales compuestos de ionómero-gel de ácido silícico se puede realizar según tecnologías en principio conocidas, por ejemplo, en la forma como se obtienen los poliuretanos colados o espumados.

25. La obtención de los nuevos materiales compuestos de ionómero-gel de ácido silícico se puede realizar según tecnologías en principio conocidas, por ejemplo, en la forma como se obtienen los poliuretanos colados o espumados.

30. La obtención de los nuevos materiales compuestos de ionómero-gel de ácido silícico se puede realizar según tecnologías en principio conocidas, por ejemplo, en la forma como se obtienen los poliuretanos colados o espumados.



5. mados. Como, sin embargo, los tiempos de procesabilidad, en la mayoría de los casos, son inferiores y la reacción se desarrolla espontáneamente ya a -20° C, se presentan estrechos límites para las posibilidades de una fabricación discontinua. Esta solamente entra prácticamente en consideración para la obtención de piezas conformadas pequeñas con un máximo de 10 kg. Preferentemente se mezclan los componentes según la tecnología usual para la obtención de materiales espumados de poliuretano, en forma continua, en una cámara mezcladora con breve tiempo de residencia y a continuación se endurecen bajo moldeamiento.

10. Para ello se cuele la mezcla líquida o pastosa, por ejemplo, en moldes, se aplica sobre superficies o se rellenan grietas, intersticios, huecos y similares. En la mezcla puede variar entre amplios límites la proporción entre el prepolímero-ionómero y los silicatos alcalinos, por ejemplo, entre 99 a 1 hasta 1 a 99. Preferentemente asciende la proporción entre prepolímero-ionómeros y silicato alcalino entre 98 a 2 y 5 a 95. Propiedades de uso óptimas, especialmente alta resistencia, elasticidad, estabilidad a la forma bajo calor e ininflamabilidad, se obtienen con una proporción de mezcla de 70 a 30 hasta 20 a 80.

15. Este margen, es por lo tanto, especialmente, preferido.

20. De las proporciones cuantitativas indicadas se desprende que, para la obtención de material compuesto de ionómero-gel de ácido silícico, la proporción cuantitativa entre ionómero-prepolímero y solución de silicato alcalina no es crítica. Esto es especialmente ventajoso,

25. 30.

415488



- ya que en la fabricación continua a través de aparatos de alimentación y cámaras mezcladoras no se necesita prestar atención a una dosificación exacta. Se pueden así emplear dispositivos de alimentación robustos, tales como bombas de engranajes o bombas "Monyo".
- 5.
- La actividad de la mezcla de reacción se puede graduar, ante todo, mediante el contenido en grupos ionómeros. En los prepolímeros que contienen grupos ácido sulfónico se determina la actividad, ante todo, por el grado de neutralización.
- 10.
- Los productos con reducido contenido en silicato, por ejemplo, entre un 1 y 30 %, se preparan preferentemente cuando se desea que sean predominantes las propiedades del polímero orgánico y se necesite la fracción de silicato, por ejemplo, para ligar mas eficazmente los materiales de carga especialmente, los del así llamado tipo inactivo, tales como creta, feldespatos, yeso, anhídrita, arcilla, caolina.
- 15.
- Además, entran en consideración el empleo de reducidas cantidades de soluciones de silicato cuando un prepolímero de isocianato se ha de endurecer con agua a un material sintético homogéneo, libre de poros. Como la reacción de los grupos NCO con agua se realiza bajo desarrollo de CO_2 , prácticamente solo se puede aprovechar para la obtención de materiales espumados. También al emplear soluciones de "wasserglas" en recetas de elastómeros usuales no se puede evitar la formación de poros por el CO_2 desarrollado. Por el contrario la reacción de prepolímeros ionómeros que contienen grupos NCO con soluciones concentradas de silicato de alcalino, que en caso dado pueden
- 20.
- 25.
- 30.



- ser alcalizados, conducen a un producto con una formación de poros considerablemente reducida y, bajo proporciones cuantitativas ajustadas entre sí, que se pueden determinar fácilmente en forma empírica, conducen a un material
5. "alargado con agua" o bien "reticulado con agua" totalmente libre de burbujas. De esta manera son accesibles poliureas homogéneas de alta calidad mediante un procedimiento directo, libre de disolvente. La velocidad de reacción deseada se puede ajustar en forma sencilla mediante varia
10. ción del contenido de grupos iones. Esto se efectúa, en el caso más sencillo, por ejemplo, por sulfonación y, en caso dado, ulterior neutralización del prepolímero.

- Un elevado contenido del silicato, por ejemplo, un 80 - 99 %, es deseable cuando se desean esencialmente
15. las propiedades de un material sintético de silicato inorgánico, especialmente alta estabilidad a la temperatura e incombustión total. En este caso la función del prepolímero-ionómero es la de un endurecedor no volátil, cuyo producto de reacción es un polímero de alto peso molecular que reduce la fragilidad del producto. Debido al efec
20. to elastificante son tales prepolímero-ionómeros superiores a los endurecedores usuales a base de ácido. Los tiem
25. pos de endurecimiento aumentan sin embargo, por lo general, según disminuye el contenido en grupos iones. Sin embargo también es, naturalmente, posible emplear prepolímero-ionómeros, especialmente aquellos que no actúen en forma endurecedora, en combinación con endurecedores di
30. sociadores de ácido. En este caso actúan los productos de reacción de los prepolímero-ionómeros, ante todo, como componentes elastificantes.



Las mezclas de prepolímero-ionómeros y soluciones de silicatos acuosas, que contienen mas de un 30 % de agua, se emplean preferentemente para la obtención de capas delgadas, por ejemplo, revestimientos superficiales o masillas, masas para hermetizar grietas y, especialmente, para la obtención de materiales espumados.

En la obtención de materiales espumados, según el procedimiento de la presente invención, se recomienda, también al emplear NCO-prepolímeros suministradores de dióxido de carbono, el empleo simultáneo de agentes de propulsión. Se trata aquí de líquidos inertes con un margen de ebullición entre -25° C y $+50^{\circ}$ C. Preferentemente se encuentran los puntos de ebullición de los agentes de propulsión entre -15° C y $+40^{\circ}$ C. Los agentes de propulsión son preferentemente insolubles en la solución de silicato. Se trata aquí especialmente de alcanos, alquenos, alcanos o bien alquenos halógeno-sustituídos o dialquileteres. Tales sustancias son, por ejemplo, hidrocarburos saturados o insaturados con 4 - 5 átomos de carbono, tales como isobutileno, butadieno, isopreno, butano, pentano, éter de petróleo, hidrocarburos halogenados saturados o insaturados, tales como clorometilo, cloruro metilénico, fluortriclorometano, difluordiclorometano, trifluorclorometano, cloroetano, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno. Los más adecuados han demostrado ser el triclorofluormetano, el cloruro de vinilo y los hidrocarburos C_4 , tales como, por ejemplo, butano.

Los agentes de propulsión se emplean, con referencia a la mezcla de reacción, en cantidades de un 0 - 50 % en peso, preferentemente un 2 - 30 % en peso.

415488



5. Naturalmente, los materiales espumados se pueden obtener también con ayuda de gases inertes, especialmente aire. Por ejemplo, uno de los 2 componentes de reacción se puede espumar previamente con aire y después mezclar con el otro. También se puede lograr la mezcla de los componentes, por ejemplo, con aire a presión, de manera que se forma directamente una espuma, que a continuación endurece bajo moldeamiento.

10. Se pueden agregar otras sustancias tales como los emulsionantes, activadores y estabilizadores de espuma usuales empleados para la obtención de materiales espumados de poliuretano. Estos, sin embargo, en la mayoría de los casos no son necesarios. Una adición de silano, polisiloxano, polieterpolisiloxanos o isocianatos silil-
15. modificados puede intensificar la interacción entre las 2 fases.

20. Materiales sintéticos de calidad especialmente alta se obtienen, según el procedimiento de la presente invención, si el endurecimiento se efectúa a temperaturas superiores a 80° C, especialmente 100 - 200° C. Especialmente en las combinaciones de prepolímero-ionómeros con un 10 - 40 % de grupos NCO y soluciones de silicato alcalino se libera, también sin aplicación de calor desde el exterior, tanto calor, de manera que el agua contenida
25. empieza a evaporar. En el interior de bloques de material espumado se alcanzan fácilmente temperaturas superiores a 150° C.

30. Parece ser que bajo tales condiciones se desarrollan unas interacciones especialmente pronunciadas y enlaces especialmente íntimos entre el polímero inorgánico



5. y orgánico, desarrollándose unos materiales que, por una parte, son duros como piedra y, por otra parte, altamente elásticos, y por lo tanto extraordinariamente insensibles al golpe y estables a la rotura. Siempre que la cantidad de calor desarrollada durante la reacción entre los componentes no sea suficiente, se puede efectuar la mezcla, sin más, a temperaturas mas elevadas, por ejemplo, entre 40 y 100° C. En casos especiales se puede mezclar también a temperaturas superiores a los 100° C y hasta unos 150° C
10. bajo presión, de manera que a la salida del material de presenta de extensión bajo formación de espuma.

15. Naturalmente se puede trabajar, para la obtención de material espumado, a una temperatura mas elevada, también con agentes propulsores de punto de ebullición mas alto, por ejemplo, hexano, dicloroetano, tricloroetano, tetraclorocarbono, y bencina ligera como aditivos. Sin embargo, también el agua contenida en la mezcla puede asumir la función del agente propulsor. Además pueden servir como agente de propulsión polvos de metal finos, por ejemplo, de calcio, magnesio, alumino o zinc por desarrollo de hidrógeno con suficiente "wasserglas" alcalino, ejerciendo así simultáneamente un efecto endurecedor y reforzador.

25. La obtención según la presente invención de los materiales espumados se efectúa, en principio, mezclando en un dispositivo mezclador, de trabajo discontinuo o continuo, los componentes de reacción en una sola etapa o en varias etapas entre sí y espumando la mezcla formada, en la mayoría de los casos fuera del dispositivo mezclador, en moldes o sobre bases adecuadas, y deján-
- 30.

415488



dola solidificar.

5. La temperatura de reacción que se encuentra entre unos 0° C y 200° C, preferentemente entre 50° C y 160° C se puede lograr calentando previamente uno o varios componentes de la reacción ya antes de su proceso de mezcla, o calentar el mismo aparato mezclador, o calentar la mezcla de reacción obtenida después de dicha mezcla. Naturalmente, también son adecuadas combinaciones de éstos y otros procedimientos para la graduación de la temperatura de reacción. En la mayoría de los casos se desarrolla durante la reacción ya suficiente calor, pudiendo alcanzar la temperatura de reacción, ya al comenzar dicha reacción, o bien el espumado, unos valores superiores a 100° C.
- 10.
15. Las propiedades de los materiales espumados que se forman, por ejemplo, su peso específico, en estado húmedo depende, con una receta dada, de los detalles del proceso de mezcla, por ejemplo, de la forma y velocidad del agitador, de la forma de la cámara mezcladora, etc., así como de la temperatura de reacción seleccionada al iniciarse el espumado. Este puede variar entre 0,02 y 1,3 g/cm³ obteniéndose en la mayoría de los casos pesos específicos de la espuma fresca, húmeda, entre 0,1 y 0,8 g/cm³. Las espumas secadas pueden tener un carácter de poros cerrados o abiertos, siendo en la mayoría de los casos ampliamente de poros abiertos y mostrando pesos específicos entre 0,02 y 1,1 g/cm³.
- 20.
- 25.
30. Debido al comportamiento de las mezclas de reacción se obtienen para el procedimiento de la presente invención múltiples posibilidades de aplicación y, por lo



tanto, campos de aplicación, de los cuales se bosquejan algunos a continuación como ejemplo.

- La posibilidad de que el agua contenida en las mezclas endurecidas se deje bien como componente deseado en la espuma, o bien la espuma, mediante un recubrimiento adecuado, se proteja contra la salida del agua, o el agua se retire total o parcialmente por procedimientos de secados adecuados, por ejemplo, armario secador, aire caliente, calefacción infrarroja, ultrasonido o efectos de alta frecuencia, puede, en cada caso, seleccionarse según las metas de aplicación industrial deseadas. La mezcla de reacción que contiene agente de propulsión se puede aplicar, por ejemplo, sobre bases dadas calientes, frías, o también irradiadas por rayos infrarrojos o de alta frecuencia, o después de pasar el dispositivo mezclador pulverizada con aire a presión, o también según el procedimiento "airless", sobre estas bases, donde puede espumar y endurecer formando así un revestimiento rellenador o aislante o inhibidor de la humedad. La mezcla de reacción espumante se puede prensar, colar o inyectar en moldes fríos o calentados y dejar endurecer en estos moldes, bien sean estos moldes de relieve, o de macizos, o de formas huecas, en caso dado, por colada de centrifugación a temperatura ambiente o temperatura hasta 200° C, en caso dado bajo presión. Aquí es sin más posible el empleo simultáneo de elementos reforzadores, bien sean alambres, fibras, vellones, materiales espumados, tejidos, armazones, etc., inorgánicos y/o orgánicos o bien metálicos. Esto se puede efectuar, por ejemplo, según el procedimiento de impregnación de vellones de fibras o según procedimiento en los cuales, por
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- ejemplo, mediante un dispositivo de inyección, mezclas de reacción y fibras de refuerzo se aplican conjuntamente sobre el molde. Las piezas conformadas, así obtenibles, pueden servir como elementos de construcción, por ejemplo, en forma de piezas moldeadas, tipo sandwich, espumada directamente o ulteriormente por laminación con metal, vidrio, material sintético, etc., siendo de gran ventaja el favorable comportamiento a la inflamación en estado húmedo o seco. Sin embargo, también se pueden emplear como
5. cuerpos huecos, por ejemplo, como recipientes para mercancías a mantener, en caso dado, húmedas o frías como materiales de filtración o intercambiadores, como soportes para catalizadores o sustancias activas, como elementos de decoración, componentes de muebles y rellenos de huecos.
10. Asimismo se pueden utilizar como lubricantes y refrigerantes sometidos a elevadas solicitudes o soportes para los mismos, por ejemplo, en el prensado por extrusión de metales. También se ha de tener en consideración una aplicación en el campo de la construcción de modelos y moldes, así como en la fabricación de moldes para la colada de metales.
15. 20.

Un modo de trabajo preferente consiste en hacer que se desarrollen mano a mano el proceso de espumación directamente con el proceso de endurecimiento preparando, por ejemplo, en una cámara de mezclado la mezcla de reacción y dosificando simultáneamente el agente de propulsión de fácil volaticidad, tal como diclorodifluormetano, triclorofluormetano, butano, isobutileno, cloruro de vinilo, de manera que, mediante selección adecuada de la temperatura de mezcla, la mezcla de reacción que sale de la cámara

25. 30.



5. ra mezcladora espume simultáneamente por evaporación del agente propulsor y endurezca por los efectos del endurecedor, fijándose la espuma que se ha formado, que, en caso dado, contiene además emulsionantes y estabilizadores de la espuma y demás agentes auxiliares. Además se puede propulsar a una espuma la mezcla de reacción, aún líquida, mediante introducción de gases, en caso dado bajo presión, tales como aire, metano, CF_4 , gases nobles, que se introduce en el molde deseado y se endurece. También se puede
10. proceder en forma correspondiente transformando la solución de silicato- o bien prepolímero-ionómero que contiene en caso dado estabilizadores de espuma, tales como agentes de reticulación, formadores de espumas, emulsionantes, y eventualmente ulteriores materiales de carga orgánicos o
15. inorgánicos o agentes diluyentes, mediante gasificación en una espuma y esta espuma endurecerla entonces en un dispositivo mezclador mezclándola con los contra-componentes y en caso dado el endurecedor.

20. Según un modo de trabajo preferente se mezcla una solución del prepolímero-ionómero en agente de propulsión líquido con la solución acuosa de silicato alcalino, en caso dado previamente calentada, y se endurece así bajo espumación. En lugar de agente de propulsión se pueden emplear también cuerpos huecos inorgánicos u orgánicos de
25. partículas finas, tales como perlas huecas de vidrio hinchado, de materiales sintéticos, paja y similares para la obtención de materiales espumados.

30. Las espumas así obtenibles se pueden emplear en estado seco o húmedo, en caso dado después de un proceso de compactación y tratamiento térmico, en caso dado



5. bajo presión, como materiales aislantes, rellenos de hueco, materiales de embalaje, materiales de construcción con buena estabilidad a los disolventes y buen comportamiento ininflamable. También se puede emplear como elementos de construcción ligeros en forma de sandwiches, por ejemplo, con capas de cobertura de metal para la construcción de edificios, vehículos y aviones.

10. Las mezclas de reacción se pueden dispersar también en forma de gotas, por ejemplo, en bencina y durante una caída libre o similar hacerse espumar y endurecer formándose perlas espumadas.

15. En las mezclas de reacción espumantes se puede, mientras aún estén fluidas, incorporar partículas orgánicas y/o inorgánicas, capacitadas para espumar o bien ya espumadas, por ejemplo, arcilla hinchable, vidrio hinchable, madera, maíz hinchable, corcho, perlas secas de materiales sintéticos, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilo, polietileno, polímeros de estireno o partículas espumadas de éstos o también polímeros de polisulfona, poliepóxido, poliuretano, úrea, formaldehído, fenolformaldehído, poliimida, o bien dejar espumar estas partículas por las mezclas de reacción y obtener de esta manera materiales aislantes que se caracterizan por un excelente comportamiento contra el incendio.

25. Cuando a una mezcla de soluciones acuosas de silicato conteniendo en caso dado aditivos inorgánicos y/u orgánicos y los endurecedores se le agregan simultáneamente, a una temperatura previamente dada, el agente de propulsión capaz de evaporar o formar gas a estas temperaturas, por ejemplo, con algún (halógeno-)-hidrocarbu

30.

415488



5. ro, entonces la mezcla líquida, que primeramente se forma, se puede emplear no solo para la obtención de materiales espumados o materiales espumados conteniendo ulteriores materiales de carga espumados o sin espumar, sino que con él se pueden espumar vellones, tejidos, rejas, elementos de construcción o demás estructuras permeables previamente conformada de material espumado, obteniéndose de esta manera materiales espumados compuestos con propiedades especiales, por ejemplo, un comportamiento a la inflamación favorable, que, directamente se pueden emplear como elementos de construcción en el sector de la construcción, de la fabricación de muebles, de vehículos o aviones.
- 10.

15. Los materiales espumados según la presente invención se pueden mezclar con el terreno en forma de grumos, en caso dado, enriquecidos con abonos y agentes protectores de las plantas, para mejorar su consistencia agraria. Las espumas con elevado contenido de agua se pueden emplear como sustrato para el crecimiento de semillas, platonos, plantas o flores. Mediante pulverización de las mezclas sobre terrenos impasables o sueltos, por ejemplo, dunas de arena o pantanos, se puede lograr una solidificación eficaz que resulta pasable después de cierto tiempo, o bien ofrece protección contra la erosión.
- 20.

25. Es asimismo de interés el pulverizar las mezclas de reacción propuesta en caso de incendio o de catástrofe sobre un objeto a proteger, con lo cual el agua contenida no puede fluir sobre la superficie del cuerpo a proteger o evaporarse prematuramente, lográndose así una protección eficaz contra incendio, o bien calor, o irradiación, ya que la mezcla endurecida, mientras aún conten
- 30.



ga agua, no se puede calentar mucho sobre los 100° C, o bien absorber la irradiación infrarrojo o nuclear.

5. Debido a sus favorables propiedades de pulverización, las mezclas pueden formar unas paredes protectoras eficaces y capas protectoras en el caso de accidentes en minas o también en trabajos de rutina, por ejemplo, al pulverizarlos sobre tejidos u otras superficies, rejas o también solo sobre paredes. Aquí es de especial importancia que ya dentro de un breve plazo se logra un endurecimiento.

10.

En igual forma se podrían emplear las mezclas espumantes para la construcción de edificios, en construcciones subterráneas y construcciones civiles para edificar paredes, iglús, hermetizaciones, relleno de grietas, enfoscados, aislamientos, decoraciones, como material de recubrimiento, y de cobertura. Su empleo como adhesivo o mortero o masa de relleno, en caso dado en forma rellena-

15. da, pudiendo entrar en consideración materiales de relleno inorgánicos u orgánicos, es también de tener en consideración. Como los materiales espumados endurecidos según el

20. presente procedimiento después de secar pueden mostrar una porosidad considerable, son adecuados como agentes secadores ya que, a su vez, son receptores de agua. También se pueden, sin embargo, cargar con sustancias activas o

25. emplearlos como soportes para catalizadores o filtros o absorbentes.

Los agentes auxiliares empleados simultáneamente o introducidos ulteriormente en la mezcla de reacción, tales como emulsionantes, sustancias activas de lavado, dispersante, reticulantes, aromatizantes, sustancias

30.



de efecto hidrofobizantes, permiten modificar el cuadro de propiedades de los materiales espumados, a opción, de su estado hidrófobo o hidrófilo.

5. Por otra parte, los materiales espumados en estado hidrófobo, o hidrófilo, o impregnado pueden ser ulteriormente lacados, metalizados, recubiertos, laminados, galvanizados, vaporizados, aglutinados o desmenuzados. Los cuerpos moldeados se pueden seguir conformando en estado hidrófobo o hidrófilo, por ejemplo, mediante cerrado, fresado, taladrado, cepillado, pulido y demás procedimientos de mecanización.
- 10.

15. Los cuerpos moldeados, en caso dado, rellenos, se pueden seguir modificando mediante ulterior tratamiento térmico, procesos de oxidación, prensado en caliente, procesos de sinterización, o procesos de fusión superficial, o demás procesos de compactación.

20. Como material moldeable son adecuados los materiales inorgánicos y/u orgánicos espumados o sin espumar, tales como metales, por ejemplo, hierro, níquel, acero noble, aluminio lacado, o por ejemplo, teflonizado, porcelana, vidrio, yeso, cemento, madera, materiales sintéticos, tales como PVC, polietileno, resinas epóxicas, poliuretano, ABS, policarbonato, etc.

25. Las espumas obtenibles según la presente invención pueden ser tratadas superficialmente, o, si se presentan en forma de estructura sustancialmente permeables, por ejemplo, espumas esencialmente de células abiertas o materiales porosos, se pueden hasta tratar por centrifugación, tratamiento en vacío, soplado de aire a través de ellas o por enjuagados con líquidos (en caso dado calenta
- 30.



- dos), o gases que retiren el agua presente, tales como metanol, etanol, acetona, dioxano, benceno, cloroformo o similares, o ser secados con aire, CO₂, vapor sobrecalentado. En forma análoga se pueden someter los cuerpos moldeados húmedos o secos a un tratamiento ulterior por enjuagado o impregnación con líquidos acuosos o no acuosos, ácidos, neutros o básicos, o gases, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, amoníaco, amina, soluciones salinas orgánicas o inorgánicas, soluciones de laca, soluciones de monómeros aún por polimerizar o ya polimerizados, soluciones de colorante, baños de galvanización, soluciones de catalizadores o etapas previas de catalizador, odorantes.
5. 10.

Los nuevos materiales sintéticos compuestos son especialmente adecuados como materiales de construcción, ya que son resistentes a la tracción y a la presión, tenaces, rígidos y sin embargo, elásticos, mostrando una elevada estabilidad de forma bajo calor y además difícil inflamabilidad.

15.

Así se pueden fabricar placas de construcción ligera de alta calidad bien cortando o cerrando bloques espumados en forma continua a correspondientes placas, o espumando tales placas, así como cuerpos conformados especialmente complicados en moldes, en caso dado bajo presión. Mediante procedimientos adecuados se pueden fabricar también piezas conformadas con piel exterior, cerrada.

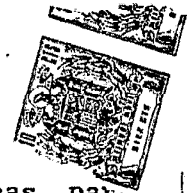
20. 25.

En especial es el procedimiento también adecuado para el espumado "in situ" en el lugar de la obra. Así se pueden espumar formas huecas arbitrarias tal y como se forman según los métodos usuales por encofrado. Asimismo

30.



5. se pueden rellenar huecos, grietas, aberturas, en forma sencilla, con la mezcla de reacción, lográndose una adhesión muy sólida entre los materiales unidos. Asimismo se pueden fabricar revestimientos interiores aislantes mediante simple aplicación por pulverización.
10. En muchos casos se pueden emplear los materiales obtenidos en lugar de madera ó placas de fibras duras. Se pueden serrar, esmerilar, cepillar, clavar, taladrar, fresar y permiten así múltiples posibilidades de mecanización y aplicación.
15. Los materiales espumados de alta fragilidad, tal y como se obtienen, por ejemplo, con un elevado contenido de silicato y en combinación con órganopolímeros de caso dado, frágiles, se pueden transformar, por desmenuzación en dispositivos adecuados, fácilmente en polvo fino que se pueden emplear en múltiples formas como materiales de relleno de ácido silícico órgano-modificado. La órgano-modificación implica una buena interacción superficial con polímeros y, en algunos casos, hasta una termoplasticidad superficial que permite la fabricación de masas de prensado de alta calidad, pudiéndose realizar, mediante adición de reticuladores, reacciones superficiales topoquímicas.
20. Para muchas aplicaciones se les incorporan a las mezclas de prepolímero-ionómeros y silicatos alcalinos adicionalmente materiales de carga inertes en forma de material particulado o pulverulento.
25. Como materiales de carga se pueden emplear sustancias inorgánicas u orgánicas, que se presentan, por ejemplo, como polvos, granulados, alambres, fibras, cris-
- 30.



- talitos, espirales, barritas, perlas, perlas huecas, partículas de material espumado, vellones, trozos de tejido, tricotados, cintas, trozos de láminas, etc., por ejemplo, tololomita, creta, arcilla, amianto, ácidos silícicos ajustados básicamente, arena, talco, óxido de hierro, óxido de aluminio o hidratos de óxido de aluminio, silicatos alcalinos, zeolita, silicatos mixtos, silicatos de calcio, sulfatos de calcio, silicatos de aluminio, cementos, lana de basalto o polvos de basalto, fibras de vidrio, fibras de carbono, grafito, hollín, polvos de aluminio, hierro, cobre, plata, sulfuro de molibdeno, lana de acero, tejidos de bronce o de cobre, polvos de silicio, partículas de arcilla hinchada, bolas huecas de vidrio, polvos de vidrio, partículas de lava y piedra pómez, virutas de madera, serrín, corcho, lana, paja, maíz esponjado, coks, partículas de polímeros orgánicos rellenas o sin rellenar, espumadas o sin espumar, estiradas o sin estirar. Por ejemplo, del gran número de polímeros orgánicos que entran en consideración sean mencionados algunos, pudiéndose presentar estos por ejemplo como polvos, granulado, partículas de material espumado, perlas, perlas huecas, partículas espumables, pero aún sin terminar de espumar, como fibras, cintas, tejidos, vellones, etc.: poliestireno, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliisopreno, politetrafluoretileno, poliésteres alifáticos y aromáticos, resinas de melamina-úrea, o fenol, resinas poliacetálicas, poliepóxidos, polihidantofinas, poliúrea, poliéteres, poliuretanos, poliimidazidas, poliamidas, polisulfonas, policarbonatos, y naturalmente, también los copolímeros arbitrarios.



5. Materiales de relleno especialmente preferentes son : la creta, talco, dolomita, yeso, arcilla, anhídrito, harina de cuarzo, ácido silícico, altamente disperso, cemento, cal vidrio, carbono, así como los residuos de material sintético y goma usuales.
10. En principio se pueden rellenar los materiales compuestos de la presente invención sin pérdida de su cuadro de característica de alto valor con considerables cantidades de materiales de relleno, rellenándose especialmente los materiales compuestos, con proporción principalmente inorgánica, preferentemente con materiales de carga inorgánicos para lograr un efecto reforzador y materiales compuestos con proporción principalmente de silicato preferentemente con materiales orgánicos.
15. Materiales de carga especialmente preferentes son : creta, talco, dolomita, yeso, arcilla, anhídrito, vidrio, carbono, así como los residuos usuales de materiales sintéticos y goma.
20. Los productos con reducido contenido en sílica son especialmente adecuados para la fabricación de revestimientos superficiales de alta calidad de rápido endurecimiento, que muestran una excelente adhesión y resistencia a la abrasión, así como para la obtención de elastómeros con elevada resistencia y alto módulo.
25. Para la obtención de revestimientos superficiales, adhesivos, masillas, capas intermedias, especialmente con materiales porosos, frecuentemente no es necesaria la incorporación de un endurecedor, ya que el ácido carbónico contenido en el aire es suficiente como endurecedor.
- 30.



5.

Para tales aplicaciones se emplean preferentemente prepolímero-ionómeros con reducido contenido en isocianato, por ejemplo, inferior a un 5 %, pero también prepolímeros que estén libres de grupos isocianatos. De esta manera se obtienen mezclas con alto tiempo de procesabilidad que también se pueden aplicar en capa delgada y endurecen lentamente en el transcurso del tiempo.

10.

Si dentro del proceso de mezcla del prepolímero-ionómero y de la solución de silicato se libera poco endurecedor (por ejemplo, CO_2) entonces se obtiene por endurecimiento parcial, bajo aumento de la viscosidad, un material pastoso, o bien pastoso plástico y arbitrariamente deformable que se puede elaborar dándole forma y endurecer mas adelante, por ejemplo, por secado al aire o bajo calentamiento.

15.

Especialmente interesante para la elaboración como masilla, masa de relleno, masa para rellenar grietas, mortero y similares, es un endurecimiento en dos o más etapas en el que, por ejemplo, en una primera etapa se efectúa una rápida disociación de CO_2 (por ejemplo, por reacción de grupos NCO con agua) que transforman el material compuesto inorgánico-orgánico en una forma plástica o termoplásticamente elaborable, después de lo cual se efectúa el endurecimiento en una segunda etapa de endurecimiento de transcurso mas lento, por ejemplo, por hidrólisis de un éster de alto o bajo peso molecular.

20.

25.

También es posible la elaboración de la etapa intermedia termoplástica por colada por inyección, extrusión o en la amasadora.

30.

En muchos casos se pueden mezclar estas etapas



intermedias también con agua, disolventes orgánicos, plastificantes, agentes de carga, materiales de relleno y de esta manera modificar y aplicar en múltiples formas.

5. Además los materiales de la presente invención son adecuados como aprestos de fibras en agentes de impregnación, pudiendo emplearse tanto mezclas terminadas de los componentes orgánicos y de silicatos, como también un tratamiento en dos baños. Preferentemente se aplica, por lo tanto, primeramente el componente que tenga la mejor adhesión, es decir el componente prepolímero, sobre el material orgánico, el componente de silicato sobre el material inorgánico.

10. Además, por ejemplo, por prensado de las mezclas a través de toberas o ranuras se pueden fabricar fibras o láminas, que, por ejemplo, se pueden emplear para la fabricación de papeles incombustibles sintéticos o para la fabricación de vellones.

Preparación de los productos de partida.

1. Ionómero-prepolímero P 1

20. 1.800 g. de un 4,4'-difenilmetanodiisocianato industrial (viscosidad a 25° C. 190 cP) se mezclan a temperatura ambiente con 200 g. de un polietilenglicol iniciado con trimetilolpropano del índice OH de 250.

25. Se obtiene un prepolímero que tiene un contenido en NCO de un 25,6 % y una viscosidad de 1.960 cP a 25° C.

30. A una solución del prepolímero en 1.000 g. de 1,2-dicloroetano se gotean, en el transcurso de 90 minutos, 144,5 g. de una solución al 33,3 % de trióxido de azufre en 1,2-dicloroetano. Se sigue agitando durante una



hora a 70° C, el 1,2-dicloroetano en exceso, se separa por destilación y se enfría.

Viscosidad a 25° C : 7.500 cP

Contenido en S : 0,85 % = 2,1 % -SO₃H

5. Contenido en NCO : 26 %

2. Ionómero-prepolímero P 2

Se procede como en A, se sulfoniza sin embargo con 120 g. de solución de trióxido de azufre.

10. 1.848 g. del producto liberado del 1,2-dicloroetano se neutralizan con 22,5 g. de trietilamina.

Prepolímero P 3

15. 2.000 g. de un producto de fosgenación en bruto de la condensación de anilina/formaldehido, que por separación por destilación de una parte de los isocianatos de dos núcleos se puso a una viscosidad de 420 cP a 25° C, se diluyeron con 400 g. de 1,2-dicloroetano y a temperatura ambiente, en el plazo de 90 minutos, se mezcló con una solución de 47,7 g. de trióxido de azufre en 97 g. de 1,2-dicloroetano. A continuación se agitó durante 30 minutos a 70° C, y el filtrado se concentró por evaporación en vacío. Se obtiene un isocianato claro oscuro con grupos ácido sulfónico.

20. Contenido NCO : 30,7 %

Contenido en S: 0,9 % = a 2,26 % SO₃

25. Viscosidad : 1,400 cP a 25° C.

Prepolímero P 4

30. 2.060 g. de prepolímero P 3 se mezclaron a 35° C, gota a gota, con 58,1 g. de trietilamina. El producto obtenido es turbio pero es estable y no se separa ningún sedimento.

415488

Viscosidad : 912 cP a 25° C.

3. Obtención de una solución acuosa al 48 % de silicato de sodio S 1.

5. En 3.640 g. de una solución industrial al 34 % de "wasserglas" sódico (8,6 % NaO_2 ; 25,4 % SiO_2 ; 38 Be) se introducen y agitan 980 g. de silicato de sodio alcalino sólido ("Portil A" de la firma Henkel) y la mezcla se agita a 60° C hasta formar una solución clara homogéneamente viscosa.

10. Ejemplo 1

15. En una mezcla de 64 g. de P1, 16 g. de P2 y 24 de monofluortriclorometano se introduce, bajo agitación muy fuerte, una solución calentada a 35° C de 160 g. de S1 y 9 g. de agua. Después de mezclar durante 20 segundos se vierte el líquido homogéneo blanco en un molde de papel donde comienza inmediatamente a espumar. Después de otros 40 segundos se ha formado un material sintético espumado muy duro, resistente a la presión. Después de secar a temperatura ambiente se obtiene un material espumado blanco de gran dureza, elasticidad a la flexión y estabilidad duradera bajo calor. El material espumado no arde y tiene una alta resistencia al fuego. Una placa con las medidas 8 x 2 x 1,5 cm se puede flexionar ligeramente a mano, pero no se puede romper.

25. Ejemplo 2

30. En una mezcla de 96 g. de P1, 24 g. de P2 y 45 g. de monofluortriclorometano se introduce, bajo agitación muy fuerte, una solución calentada a 40° C de 240 g. de S1 y 13,5 g. de agua. Después de mezclar durante 20 segundos se vierte la pasta espesa, homogénea, blanca en



5. un molde de papel donde espuma inmediatamente. Después de otros 45 segundos se ha formado un material espumado muy duro resistente a la presión, que se adhiere muy firmemente al molde. Se recorta un cubo con las medidas 9 x 8 x 6,5 cm y se seca al aire. Durante el secado no se presenta ningún encogimiento; aumenta el módulo de elasticidad, la resistencia a la presión y a la flexión. A pesar de la elevada dureza el material rebota elásticamente en el ensayo de caída sin ser dañado.
10. Peso específico aprox. 300. El material espumado es casi blanco y no muestra, después de un mes, ninguna decoloración.
- Ejemplo 3
15. Se repite el ejemplo 2 pero con la modificación de que en la mezcla de P1 y P2, antes de agregar el agente de propulsión, se introducen y agitan homogéneamente 30 g. de anhídrido sintético. 35 segundos después de verter la masa en el molde ya no se puede comprimir el material espumado que se ha formado. Las propiedades del producto corresponden a las del ejemplo 2. Peso específico aprox. 340. El material espumado es blanco.
20. Ejemplo 4
25. 96 g. de P1 y 24 g. de P2 así como 2 g. de 1,3-propandiol, se mezclan y se dejan reposar durante 40 minutos. La mezcla de reacción se espuma análogo al ejemplo 2 con 65 g. de fluortriclorometano y una mezcla de 300 g. de S1 y 18 g. de agua. Se obtiene un material espumado blanco, muy duro, elástico y resistente a la presión. El material espumado es incombustible y tiene una
30. alta resistencia al fuego.

415488



Ejemplo 5

5. Se procede como en el ejemplo anterior, pero empleando 80 g. de fluortriclorometano y 520 g. de S1. El material espumado formado de poros muy finos, es, por lo pronto, aún termoplástico y se puede desmoldear fácilmente. Mediante secado al aire endurece ulteriormente y muestra entonces una muy elevada resistencia al fuego.

Ejemplo 6

10. Se procede como en el ejemplo 4, pero empleando 30 g. de triclorofluormetano y 40 g. de S 1. Se obtiene un material espumado ligero de poros bastos, muy duros, de elevada resistencia a la presión y a la flexión.

Ejemplo 7

15. Se procede como en el ejemplo 4, pero empleando 20 g. de triclorofluormetano y 20 g. de S 1. Se obtiene un material espumado ligero de poros muy bastos, muy duro y algo frágil, de buena resistencia a la presión.

Ejemplo 8

20. 72 g. de P 3, 18 g. de P 4 y 35 g. de triclorofluormetano, se mezclan homogéneamente y se espuman con una solución calentada a 50° C de 180 g. de S 1 y 20 g. de agua. Después de 2 minutos se obtiene una espuma tenaz-elástica, extremadamente dura de elevada resistencia a la presión y a la flexión, de muy alta estabilidad de forma bajo calor y tenacidad. Peso específico 350. El material espumado es incombustible.

25.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

Handwritten signature or initials.



- indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 3 de junio de 1972, bajo el número P 22 27 147.2 ; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES SINTÉTICOS INORGANICO-ORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos, de alta resistencia, elasticidad, estabilidad de forma bajo calor y difícil inflamabilidad, compuestos de un material compuesto de ionómero-gel de ácido polisilícico, presente en forma de xerosol coloidal, mediante mezcla de una solución acuosa de silicato con
- a) un prepolímero orgánico con grupos reactivos que lo capaciten para la poliadición y/o policondensación y/o polimerización
- b) en caso dado, un compuesto adicional que provoque el endurecimiento de los silicatos hidrosolubles así como
- c) en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos y dejar reaccionar el sistema así obtenido, caracterizado porque como prepolímero orgánico a) con grupos capacitados para la poliadición y/o policondensación y/o polimerización, se emplea un prepolímero que, además de tales grupos reactivos, contenga como mínimo un grupo iónico adicional.



415488

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como prepolímero a) se emplea un prepolímero-ionómero que tenga grupos isocianato en posición final.
5. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el prepolímero-ionómero empleado como prepolímero a) tiene 2 a 200 miniequivalentes por 100 g. de grupos iónicos.
10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplean soluciones acuosas de silicato al 32 - 54 % y porque la proporción en peso del prepolímero a), con relación al silicato, se encuentra entre 70 : 30 y 20 : 80.
15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agrega un 0 a 50 % en peso de un líquido inerte con el margen de ebullición -25° C - + 50° C como agente propulsor y la terminación de la reacción se efectúa bajo formación simultánea de espuma.
20. 6.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid, 2 JUN. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y RODEY
P. p. Firmador L. Costa Fernández