

329

PATENTE DE INVENCION  
Ref. Le A 15 387-Spa.

Int. Cl. <sup>2</sup> :	C08G
-------------------------	------

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES  
SINTETICOS ORGANICO - INORGANICOS.

=====

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

=====

5

Ya se conocen los elastómeros a base de poliisocianatos y polioles. Estos se obtienen, ante todo, en forma de materiales espumados y tienen múltiples aplicaciones. También es conocido que mediante variación de las recetas de fabricación se puede adaptar el

cuadro de propiedades de los elastómeros a las finalidades de aplicación. Así, por ejemplo, la dureza y la resistencia al recalcamiento y la elasticidad se pueden variar en forma dirigida entre amplios límites.

5 El comportamiento a la inflamación de los elastómeros de poliuretano resulta sin embargo aún en muchos casos insatisfactorio. Esto vale especialmente para los materiales espumados ligeros, espumados con células abiertas, -  
10 debido a la proporción desfavorable entre la superficie y la masa. En los últimos tiempos se han realizado grandes esfuerzos para mejorar el comportamiento contra la inflamación de tales materiales espumados, por ejemplo, mediante aditivos de compuestos de halógeno y/o de fósforo ó también mediante características estructurales especiales, tales como enlaces térmicamente lábiles que, en el caso de incendio, tiene como consecuencia una fusión de la espuma y de esta manera una drástica disminución de la superficie. Además se pueden agregar, por ejemplo, compuestos de antimonio así como sales inorgánicas y materiales de carga, tales como carbonato de calcio, sulfato de bario, borato de zinc y similares.  
15  
20

Tales aditivos a las recetas de los elastómeros producen en efecto en muchos casos un impedimento a la inflamabilidad ó hasta una extinción espontánea de un cuerpo de muestra pequeño inflamado. En cuerpos de muestra mayores, ó bien en un caso de incendio que se presente en la práctica, su efecto resulta sin embargo insatisfactorio debido a la presencia de las altas temperaturas que se originan. La desventaja de los materiales de carga inorgánicos consiste, ante todo, en que no aportan nada al cuadro de propiedades  
25  
30

de los productos sino solamente una "dilución" de la matriz orgánica. Además, frecuentemente tienen un efecto de "mecha" indeseado, pudiéndose influenciar hasta desfavorablemente el comportamiento a la inflamación.

5            Otra dificultad en la adición de materiales inorgánicos, especialmente aquellos de alta dureza y por lo tanto propiedades abrasivas, consiste en la tecnología de fabricación usual para los materiales espumados. Con las bombas de émbolo de alta presión empleadas generalmente no se pueden impulsar los productos viscosos que contienen materia  
10            les de carga ó sólo bajo grandes dificultades. Además, para la distribución homogénea de los materiales de carga en el polirol se precisan grupos mezcladores adicionales.

            Según una proposición anterior nuestra se obtienen  
15            materiales sintéticos inorgánicos - orgánicos duros de alta resistencia, estabilidad de forma bajo calor y de difícil - inflamabilidad si prepolímeros - ionómeros líquidos, que - aún contienen agrupaciones reactivas, se mezclan homogéneamente con soluciones acuosas de silicato alcalino y el sol  
20            formado se deja reaccionar a un xerosol. Como prepolímero - ionómero líquido se emplean especialmente poliisocianatos.

            Asímismo, según una proporción anterior nuestra, se pueden emplear aquellos prepolímeros que en lugar de la modificación iónica lleven una agrupación no iónica hidrófi  
25            la. Aquí puede variar la proporción entre prepolímero y silicato entre amplios límites.

            Según estas proposiciones anteriores se obtienen cuerpos conformados duros, recubrimientos y en especial materiales espumados. En estos materiales la dureza se encuen  
30            tra frecuentemente por encima de Shore D 50. Si en relación

con esto se han de destacar especialmente las propiedades de elasticidad, entonces se trata de la elasticidad al golpe de un material en sí duro.

5 En ulterior desarrollo de las proposiciones anteriores se ha descubierto ahora sorprendentemente que, bajo determinadas condiciones previas, a base de poliisocianatos y soluciones de silicato alcalino hasta se pueden obtener -  
10 productos flexibles, esto es, productos que, por ejemplo, muestran una dureza Shore A de 40 a 95 y un alargamiento a la rotura de 100 a 800 con alta elasticidad. Tales productos flexibles muestran un excelente comportamiento contra -  
15 la inflamación, también cuando se presenta en forma espumada, y además se pueden obtener sin mas de los componentes líquidos en la forma usual.

20 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos orgánico - inorgánicos, flexibles, con reducido valor de calentamiento y mejor comportamiento contra la inflamación, mediante reacción de una mezcla de reacción compuesta de compuestos con átomos de hidrógeno activos según Zerewittinoff, poliisocianatos, solución acuosa de silicato alcalino y, en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos, especialmente agentes de propulsión, agentes antiinflamatorios conteniendo halógeno, así como materiales de carga  
25 ligadores de agua, caracterizado porque se emplea una mezcla de reacción compuesta de:

30 a) 30 a 70 % en peso de uno ó varios compuestos con átomos de carbono activos según Zerewittinoff que, en promedio, muestran un peso molecular de 400 a 6.000, preferentemente 1.000 a 6.000, así como una temperatura de cris-

tal inferior a  $+10^{\circ}$  C., preferentemente inferior a  $-20^{\circ}$  C;  
b) 10 a 30 % en peso de un poliisocianato y,  
c) 20 a 60 % en peso de silicato alcalino como so-  
lución acuosa que tiene un contenido en material sólida en-  
tre un 30 y 70 % en peso, pudiéndose presentar los componen-  
tes a) y b) también en forma de productos de reacción de am-  
bos componentes y en caso dado, ulteriores agentes auxilia-  
res y aditivos.

Tienen especial preferencia la siguiente propor-  
ción en peso de los componentes en la mezcla:

- a) 45 a 70 % en peso,
- b) 10 a 30 % en peso,
- c) 20 a 45 % en peso.

Dentro de estas proporciones cuantitativas se ob-  
tienen unos productos especialmente blandos y altamente -  
elásticos.

Tienen especial preferencia las mezclas de reac-  
ción en las cuales como mínimo uno de los componentes a) -  
y/ó b) ó el producto de reacción de a) y b) tiene, como mí-  
nimo proporcionalmente, grupos hidrófilos, pudiendo ser el  
grupo hidrófilo tanto un grupo iónico como no iónico. Además,  
el componente a) debiera ser preferentemente líquido a  $60^{\circ}$  C.  
y tener una temperatura de cristal inferior a  $10^{\circ}$  C., prefe-  
rentemente inferior a  $-20^{\circ}$  C. así como un peso molecular me-  
dio de 1.500 a 5.000.

La adición de reducidas cantidades (aproximadamen-  
te un 0,5 a 5 %) de soluciones acuosas de silicato alcali-  
no (Patente US 3.634.342) a las recetas del material espuma-  
do es conocida. Tales cantidades reducidas tienen el efecto  
de aditivos e influncian sólo muy reducidamente el cuadro

de propiedades de las recetas básicas. Los materiales espumados obtenidos deberán ser reblandecibles en mezclas de agua/alcohol. El comportamiento a la inflamación no se influencia sin embargo. En la mencionada patente US se acentúa expresamente que con un aditivo de silicato superior a un 5 %, referido a la receta básica, la reacción queda fuera de control.

Por el contrario, la solución de silicato alcalino dentro del marco de la presente invención es un componente principal. La proporción en silicato, calculado sobre la sustancia en seco, asciende como mínimo a un 10 %, preferentemente sin embargo a un 20 a 40 %. Esto significa que la formación del polímero se desarrolla en presencia de un gran exceso de agua. Contrario a lo esperado, el gran exceso de agua no molesta; no produce ni reacciones de ramificación ó bien de reticulación ni tampoco una rotura prematura de la cadena. Esta circunstancia decisivamente importante para el cuadro de propiedades de los productos esta probablemente relacionada con la estructura bifásica tanto de las mezclas de reacción aún líquidas como también del producto final.

Es considerablemente sorprendente que también al emplear recetas con un contenido en silicato alcalino de un 60 %, a pesar del armazón de silicato que se desarrolla, se puedan obtener aún productos elastómeros.

Una ventaja especial de los productos de la presente invención consiste en que también pueden contener cantidades mayores de agentes inhibidores de la inflamación conteniendo fósforo y/ó halógeno sin que al calentar ó bien en caso de incendio se formen gases de humo ácidos ó tóxicos.

Aquí tan sólo se ha de observar que el número de los equivalentes de ácido potenciales introducidos por el agente inhibidor de la inflamación no sobrepase el equivalente de bases contenidos en la solución de silicato alcalino. Al emplear silicato de sodio como componente de silicato se aprecia después de la pirólisis de los elastómeros aprestados - por ejemplo con policloroparafina y tris-bromoetilfosfato, el cloro como cloruro sódico, el bromo como bromuro sódico y el fósforo como fosfato sódico. Esto significa que en caso de incendio por los agentes inhibidores de la inflamación se ha liberado una cantidad equivalente de dióxido de carbono.

Los componentes de partida a emplear para la obtención de los elastómeros de la presente invención son en sí conocidos.

Los compuestos con átomos de hidrógeno activos según Zerewittinoff (componente a)) son los compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular por regla general de 400 - 6.000. Entre estos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol ó grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos con dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos con el peso molecular 400 a 6.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteramidas que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

Los poliésteres que llevan grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente bivalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos ó los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/ó heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/ó estar insaturados. Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido meléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bisglicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol(1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicóxido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polieti

lenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibuti  
lenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden lle  
var proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. -  
También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejem  
5 plo,  $\epsilon$ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejem  
plo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos,  
por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres -  
grupos hidroxilo, que entran en consideración según la pre  
10 sente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se  
obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, ta  
les como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilén  
ico, tetrahidrofurano, óxido estirénico, ó epiclorhidrina -  
consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$ , ó por adi  
15 ción de estos epóxidos, en caso dado en mezcla ó consecuti  
vamente, a componentes de iniciación con átomos de hidróge  
no reactivos, tales como alcoholes ó aminas, por ejemplo, -  
agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimeti  
lolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco,  
20 etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención en  
tran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como  
se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas -  
DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferen  
cia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un  
25 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en  
el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son adecuados  
los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y -  
como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estire  
no, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US -  
30 3.383,351, 3.304.273, 3.110.695, patente alemana 1.152.536),

al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH ó COOH.

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/ó con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos ó aminoalcoholes. Según el co-componente se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración los compuestos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) y/ó hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato ó fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, los ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e insaturados, ó bien sus anhídridos y aminoalcoholes polivalentes, saturados e insaturados, diaminas, poliaminas y sus mezclas, preferentemente los condensados lineales.

Según la presente invención también se pueden emplear los compuestos polihidroxicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como ácido de ricino, carbohidra

tos, fécula. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído ó también con resinas de úrea-formaldehído.

5 Para garantizar un carácter flexible de los productos del procedimiento se da preferencia a los poliéter- y poliésterpolicoles del peso molecular 1.000 a 6.000 con cadenas flexibles y una funcionalidad media de 2,1 a 3.

10 Representantes de estos compuestos a emplear según la presente invención son, por ejemplo, los descritos en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, Tomo I, 1.962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1.964, páginas 5 - 6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en 15 las páginas 45 a 71.

20 Como componente b) a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siegen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4- 25 -diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (publicación alemana DAS 1.202.785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/ó -1,4-fenilen-di 30 isocianato, perhidro-2,4'- y/ó -4,4'-difenilmetan-diisocia

nato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/ó -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas -- 478.430 y 848.671, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, tal y como se describen en la patente alemana 1.092.007, diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330, poliisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describen en la patente británica 994.890, en la patente belga - 761.626 y en la publicación de la solicitud de patente holandesa 7.102.524, poliisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen en las patentes alemanas - 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DOS 1.929.034 y 2.004.048, poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 ó en la patente US 3.394.164, poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados según la patente alemana 1.230.778, poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana - 1.101.394, en la patente británica 889.050 y en la patente francesa 7.017.514, poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723.640, poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente británica 956.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.

763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de --  
reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales  
según la patente alemana 1.072.385.

5 También es posible emplear los residuos de desti-  
lación que llevan grupos isocianato que se obtienen en la -  
obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos  
en uno ó varios de los poliisocianatos antes mencionados. -  
Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poli-  
isocianatos antes mencionados.

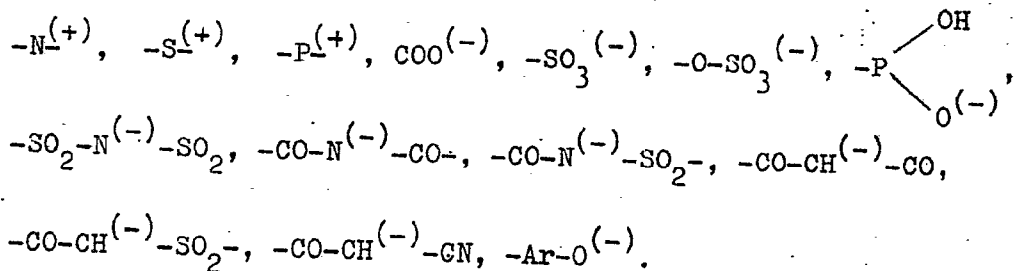
10 Por regla general tienen preferencia los poliiso-  
cianatos de fácil obtención industrial, por ejemplo, el 2,4-  
y 2,6-toluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias  
de estos isómeros ("TDI"), los polifenil-polimetilen-poliiso-  
cianatos, tal y como se obtienen por condensación de anili-  
15 na-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI" en bruto) y -  
poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos -  
uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea  
ó biuret ("poliisocianatos modificados").

20 Además, entre los poliisocianatos utilizables co-  
mo componente b), se cuentan los productos de reacción de -  
los isocianatos antes mencionados con glicoles de bajo peso  
molecular, aminoalcoholes y diaminas, empleándose los mencio-  
nados componentes de modificación en la mayoría de los ca-  
sos sólo en cantidades subordinadas, por ejemplo, de 1 mol  
25 por 3 a 20 moles de isocianato.

30 Son especialmente preferentes aquellos componen-  
tes a) y b) que contienen un grupo (potencialmente) iónico  
ó un grupo no iónico hidrófilo. Bajo grupos iónicos poten-  
ciales se entienden aquellos que con soluciones de silicato  
alcalino se transforman en grupos iónicos, esto es, especial

mente grupos ácido sulfónico, ácido carboxílico, anhídrido, betaina, sultaina, ácido fosfórico, así como grupos OH fenólicos.

Grupos iónicos son, por ejemplo, los siguientes:



Naturalmente pueden estar también contenidos dos ó mas de los grupos mencionados en los componentes a) y b). Asimismo pueden estar presentes amfolitos que contengan una agrupación aniónica y una agrupación catiónica en la misma molécula, ó simplejos, que contengan simultáneamente produc  
15 tos aniónicos y catiónicos.

Los grupos hidrófilos no iónicos son especialmente restos oligo ó poliéter hidrófilos así como grupos OH en exceso que bajo las condiciones de reacción no reaccionen, ó solo en forma incompleta, con los grupos NCO, así como, -  
20 por ejemplo, los grupos amida, úrea.

La introducción de estas grupos potencialmente iónicos ó no iónicos es conocida por el especialista. Tienen especial preferencia los poliéteres ó ésteres de poliéter obtenidos empleando al mismo tiempo óxido etilénico, -  
25 así como los poliésteres conteniendo di-, tri-, tetra- y octaetilenglicol, así como los isocianatos que se han modificado por reacción con óxidos oligo ó polietilénicos mono-, di- ó trifuncionales.

30 Los poliéteres ó bien poliésteres catiónicos se -

preparan especialmente mediante el empleo de tales glicoles, aminoalcoholes ó poliaminas, que contienen grupos amino terciario y/ó grupos sulfuro, como iniciadores ó bien componentes de sintetización y a continuación, ó en el transcurso de la reacción a los elastómeros se transforman en sales cuaternarias. En forma correspondiente se obtienen los productos aniónicos, por ejemplo, empleando simultáneamente ácidos aminocarboxílicos y/ó aminosulfónicos durante la preparación de los poliésteres ó bien poliéteres. También son adecuados los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como el ácido dimetilolpropiónico, los ácidos policarboxílicos, tales como el ácido cítrico, el ácido etilendiamin-tetracarboxílico, ácido trimelítico, así como los ácidos hidroxisulfónicos.

Los componentes de modificación mencionados son también adecuados para la modificación iónica de isocianatos por formación de prepolímeros ó bien semi-prepolímeros.

Para la modificación de isocianato entran aquí también en consideración especialmente los compuestos monofuncionales, tales como monoalcoholes oxetilados, dialquilaminopropanol, ácidos monoaminocarboxílicos y sulfónicos. El componente a) se puede hacer reaccionar antes de su mezcla con la solución de silicato en una etapa de reacción independiente con el componente b) a un prepolímero, no necesitando ser esta reacción en forma alguna completa. Una reacción de estas a un prepolímero de isocianato tiene sentido, especialmente, cuando los grupos activos según Zerewittinoff del componente a) tiene reducida reactividad, tales como grupos OH, grupos SH ó grupos COOH y se trabaja con una elevada proporción de solución de silicato alcalino, pero -

también por ejemplo, cuando durante la reacción se ha de liberar el menor calor posible y no molesta una viscosidad - mas alta del prepolímero con relación a los componentes de partida, Preferentemente se emplea en la obtención del prepolímero simultáneamente un componente que contenga grupos hidrófilos de manera que se mejore la dispersabilidad al - mezclar la solución de silicato. Aditivos adecuados son los compuestos que llevan grupos iónicos ó no iónicos hidrófilos, por ejemplo, los componentes de modificación arriba mencionados.

El prepolímero se puede sin embargo modificar también ulteriormente con los grupos hidrófilos, por ejemplo, por sulfonación u otros métodos en sí conocidos, tal y como se describen por ejemplo, para la obtención de ionómeros de poliuretano (véase, por ejemplo, publicación alemana DOS - 1.770.068 así como, por ejemplo, D. Dieterich y H. Reiff, - Angew. makromol. Chemie 26 (1.972), página 85 y la literatura allí mencionada).

Bajo soluciones de silicatos alcalinos (componente c)) se han de entender las soluciones generalmente conocidas como "Wasserglas" de silicato sódico y/ó potásico en agua. También se pueden emplear 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 a 0,2. Si el contenido en agua del material sintético obtenido primeramente por la reacción con el prepolímero-ionómero tiene un papel secundario por el hecho de que allí no molesta ó se puede retirar fácilmente por secado, entonces se

puede emplear sin inconveniente alguno silicato de sodio -  
neutro del que se pueden preparar soluciones del 25 al 35 %.  
Preferentemente se emplean sin embargo soluciones de silica  
to al 32 - 54 % que sólo con suficiente alcalinidad mues-  
5 tran una viscosidad inferior a 500 Poise necesaria para una  
elaboración libre de problemas.

También se pueden emplear soluciones de silicato  
de amonio, siendo éstas sin embargo menos preferentes. Se -  
puede tratar soluciones verdaderas ó también soluciones co-  
10 loidales.

La concentración de la solución de silicato alcalino depende ante todo del producto final deseado. Los mate-  
riales compactos ó de células cerradas se fabrican preferen-  
temente con soluciones de silicato concentradas que en caso  
necesario se ajustan a la viscosidad baja mediante adición  
15 de hidróxido alcalino. De esta manera se pueden preparar so-  
luciones del 40 al 70 %. Por otra parte se da preferencia -  
para la obtención de materiales espumados ligeros de células  
abiertas a soluciones de silicato con 20 a 40 % de conteni-  
do, lográndose así pesos específicos ligeros. También al em-  
20 plear materiales de carga inorgánicos finamente particula-  
dos en grandes cantidades se dará preferencia a soluciones  
de silicato de un 20 a 45 % de contenido.

Para la obtención de los elastómeros orgánico-inor-  
gánicos de la presente invención se mezclan, en el caso mas  
25 sencillo, los tres componentes a), b) y c) en forma senci-  
lla (procedimiento one-shot) formándose una emulsión cuyo -  
grado de descomposición depende tanto de la constitución -  
química, especialmente de la clase y número de los grupos -  
30 hidrófilos contenidos, como también de la energía empleada

5 en la mezcla (especialmente en los productos no hidrofílica  
mente modificados). Como ya se ha mencionado, también se  
puede mezclar el producto de reacción de a) y b) con el com  
ponente c) (procedimiento de prepolímero). Entre éstas son  
10 posibles todas las formas de ejecución; por ejemplo, a) y  
b) se pueden mezclar antes, durante ó inmediatamente des  
pués de la reacción con c). Al mezclar se desarrolla prima  
riamente el enlace de una emulsión estable de partículas fi  
nas con el componente orgánico como fase externa. A conti  
15 nuación endurece la emulsión bajo formación del elastómero.  
Debido a la fase de silicato alcalina, que actúa fuertemen  
te catalítica, se presenta el endurecimiento en la mayoría  
de los casos espontáneamente ya a 0 a 20° C. bajo auto-ca  
lentamiento. El endurecimiento ha terminado entonces esen  
20 cialmente en la mayoría de los casos en 1 a 5 minutos. Con  
isocianatos de lenta reacción y especialmente al emplear  
isocianatos ocultos, entre los cuales también se encuentran  
las amin-amidas, puede precisar el endurecimiento también  
un tiempo prolongado y también temperaturas mas altas. Debi  
do al desarrollo espontáneo de calor y el rápido endureci  
miento, el procedimiento de la presente invención es espe  
cialmente adecuado para la obtención de materiales espuma  
dos de las mas distintas clases.

25 Según la presente invención se emplean frecuente  
mente al mismo tiempo sustancias orgánicas fácilmente volá  
tiles como agentes de propulsión. Como agentes propulsores  
orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona,  
30 caetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos, tales como  
cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloru  
ro vinilidénico, monofluortriclorometano, clorodifluormeta-

diclorodifluormetano, triclorotrifluormetano, además, butano, hexano, heptano ó dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo de nitrógeno, por ejemplo, los compuestos azóicos, tales como nitrilo de ácido isobutírico. Otros ejemplos de agentes propulsores, así como detalle sobre el empleo de los agentes propulsores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores usuales en la química de los isocianatos. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-coco-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbenzilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbenzilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil(3-fenilet)ilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno activos con respecto a grupos isocianato son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil-dietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dietil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/ó óxido etilénico.

Como catalizadores entran además en consideración

las silaaminas con enlaces carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

5 Como catalizadores entran asimismo en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos, tales como fenolatos sódicos ó los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores también se pueden  
10 emplear las hexahidrotiazinas.

Según la presente invención se pueden utilizar como catalizadores también compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño.

15 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), y las dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como diacetato dibutilestannoso, dilaurato dibutilestannoso, maleato dibutilestannoso ó diacetato dioctilestannoso.  
20

Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.  
25

Los catalizadores usuales en la química de los isocianatos se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y un 10 % en peso, referido a la cantidad de  
30

compuestos como mínimo con 2 átomos de hidrógeno reactivos con respecto a isocianatos, con un peso molecular de 400 a 6.000.

5 Según la presente invención también se pueden emplear aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma), como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino ó también de ácidos grasos ó las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica  
10 ó dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas é amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfónico ó ácido dinaftilmeta  
15 nosulfónico, ó también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Es  
20 tos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2.764.565.

Según la presente invención se pueden emplear además, simultáneamente retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico ó haluros de ácido orgánicos, además reguladores de  
25 las células de clase en sí conocidas, tal como parafinas ó alcoholes grasos ó dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos ó colorantes ó agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato ó fos  
30 fato ó polifosfato amónico, además, estabilizadores contra

envejecimiento y los agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, materiales de carga, tal como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín ó creta.

5            Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos a -  
emplear en caso dado simultáneamente según la presente in-  
vención, así como estabilizadores de la espuma, reguladores  
de las células, retardadores de la espuma, estabilizadores,  
10            sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, -  
colorantes y materiales de carga, así como de sustancias de  
efecto fungiestático y bacterioestático y detalles sobre el  
empleo y modo de actuación de estos aditivos se describen -  
en Kunststoff-Handbuch tomo VI, editado por Vieweg und Höcht-  
15            len, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en -  
las páginas 103 a 113.

            Los componentes de reacción se hacen reaccionar -  
según la presente invención según el conocido procedimiento  
de prepolímero ó el procedimiento de semi-prepolímero em-  
pleándose frecuentemente instalaciones de maquinarias, por  
20            ejemplo, de aquellas que se describen en la patente US ---  
2.764.565. Detalles sobre los dispositivos de elaboración -  
que también entran en consideración según la presente inven-  
ción, se describen en Kunststoff Handbuch tomo VI (1.966),  
Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, por ejemplo, en -  
25            las páginas 121 a 205.

            El endurecimiento de la fase de silicato alcalino  
se efectúa por el dióxido de carbono que se libera durante  
la reacción. Si esta cantidad es muy reducida se pueden em-  
30            plear adicionalmente endurecedores de silicato en sí conoci-  
dos, por ejemplo, ésteres, anhídridos y haluros de ácidos -

carboxílicos, ácido carbónico ó ácidos sulfónicos, sales amónicas así como los endurecedores inorgánicos usuales, tales como sales de aluminio, magnesio ó zinc. El endurecimiento se puede efectuar sin embargo también por el dióxido del aire.

5

La obtención de los elastómeros de la presente invención se efectúa según tecnologías en principio conocidas, especialmente en la forma en que se obtienen poliuretanos colados ó espumados. Se puede trabajar tanto en forma continua como discontinua. Con preferencia se mezclan los componentes según la tecnología usual para la obtención de materiales espumados de poliuretano en forma continua en una cámara mezcladora con un tiempo de resistencia reducido y a continuación se endurece bajo conformación. Para ello se vierte la mezcla líquida ó en forma de pasta por ejemplo en moldes, se aplica sobre superficies ó se rellenan con ella profundizaciones, grietas, intersticios y similares. También es posible una fabricación continua de placas, por ejemplo, según la así llamada técnica de bandas de transporte dobles.

10

15

20

Siempre que la matriz orgánica continua se puede conformar termoplásticamente mediante selección correspondiente de los componentes de partida se puede endurecer la emulsión primaria también primeramente a recortes, granulado ó polvo, que ulteriormente en forma en sí conocida, por ejemplo, mediante extrusionadoras, máquinas de colada por inyección, calandras y similares se conforma termoplásticamente y, por ejemplo, se espuma mediante agentes de propulsión. También se puede preparar semi-acabados, tales como, por ejemplo, placas, perfiles, que mas adelante se pueden conformar termoplásticamente, por ejemplo, por embutición.

25

30

Naturalmente se pueden obtener materiales espumados también con ayuda de gases inertes, especialmente aire. Por ejemplo, un componente 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 ayuda de -  
5      aire a presión de manera que se forma directamente una espuma que a continuación se endurece bajo conformación.

También el agua contenida en la mezcla pueda asumir la función del agente de propulsión, especialmente cuando la mezcla de los componentes se efectúa a presión por en  
10      cima de los 100° C., de manera que al salir el material se presente destensión bajo formación de espuma.

Además pueden servir como agentes de propulsión - los polvos metálicos, por ejemplo, calcio, magnesio, aluminio ó zinc, debido al desarrollo de hidrógeno que se presen  
15      ta con la solución de silicato alcalino que simultáneamente ejercen un efecto endurecedor y reforzador.

La obtención según la presente invención de materiales espumados se realiza en fundamentalmente mezclando -  
20      entre sí en un dispositivo mezclador de trabajo discontinuo ó continuo en una sola ó en varias etapas y dejando espumar y solidificar la mezcla que se forma en la mayoría de los -  
casos fuera del dispositivo mezclador en moldes ó sobre bases adecuadas. Aquí se puede alcanzar la temperatura de -  
25      reacción que se encuentra entre unos 0 y 200° C., preferentemente entre 50 y 160° C. bien calentando previamente uno ó varios de los componentes de reacción ya antes del proceso de mezcla ó calentando el mismo dispositivo mezclador ó  
30      calentando la mezcla de reacción obtenida después de la mezcla. Naturalmente son adecuadas las combinaciones de estas

u otras formas de procedimiento para la graduación de la -  
temperatura de reacción. En la mayoría de los casos se desa-  
rolla durante la reacción misma suficiente calor por lo -  
que después de comenzar la reacción ó bien el espumado se -  
alcanzan temperaturas con valores superiores a los 100° C.

5 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 construcción y velocidad del  
10 agitador, desarrollo de la cámara mezcladora, así como de -  
la temperatura de reacción seleccionada al iniciar el espu-  
mado. Puede variar aproximadamente entre 0,02 y 1,3 g/cm<sup>3</sup>;  
en la mayoría de los casos se escogen pesos específicos de  
la espuma fresca húmeda entre 0,1 a 0,8 g/cm<sup>3</sup>. Las espumas  
15 secadas pueden caracter de poros cerrados ó abiertos; en la  
mayoría de los casos son émpliamente de poros abiertos y -  
presentan específicos entre 0,01 y 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

Debido al comportamiento de la mezcla de reacción  
se obtienen para el procedimiento de la presente invención  
20 múltiples posibilidades de aplicación y en forma correspon-  
diente campos de aplicación de los cuales se bosquejan algu-  
nos a continuación como ejemplo. La posibilidad de dejar -  
el agua contenida en las mezclas endurecientes bien como -  
componente deseado en la espuma ó bien proteger la espuma -  
25 mediante un recubrimiento ó revestimiento adecuado contra -  
la salida del agua ó retirar el agua total ó parcialmente -  
mediante procesos de secado adecuados, por ejemplo, en un -  
armario secador, con aire caliente, calefacción infrarrojo,  
ultrasonido ó efectos de alta frecuencia se puede seleccio-  
30 nar para cada caso según los fines de aplicación deseados.

La mezcla de reacción conteniendo agente de propulsión se puede aplicar, por ejemplo, sobre sustratos dados calientes, fríos ó también irradiados con infrarrojos ó alta frecuencia y después de pasar el dispositivo mezclador ser pulverizados con aire comprimido ó también según el procedimiento air-less sobre estos sustratos donde pueden espumar y endurecer y dando de esta manera un recubrimiento relleno ó aislante ó inhibidor de la humedad. La mezcla de reacción espumante se puede prensar, colar ó inyectar también en moldes fríos ó calentados y dejar endurecer en estos moldes, bien sean moldes de relieve ó macizos ó huecos, en caso dado por colada por centrifugación, a temperatura ambiente ó a temperaturas hasta 200° C., en caso dado bajo presión. Aquí es sin mas posible el empleo de elementos reforzadores, bien sean alambres, fibras, vellones, materiales espumados, tejidos, armazones, etc. inorgánicos y/ó orgánicos ó bien metálicos. Esto se puede realizar, por ejemplo, según el procedimiento de impregnación de esteras de fibras ó según procedimientos en los cuales, por ejemplo, mediante un dispositivo pulverizador las mezclas de reacción y las fibras de refuerzo se aplican conjuntamente sobre el molde. Las piezas conformadas, así obtenidas, pueden emplearse como elementos de construcción, por ejemplo, en forma de piezas moldeadas del tipo sandwich espumadas directamente ó ulteriormente por laminación con metal, vidrio, material sintético, etc., siendo ventajoso el favorable comportamiento contra la inflamación tanto en estado húmedo como seco. Sin embargo también se pueden emplear como cuerpos huecos, por ejemplo, como depósitos para mercancías a conservar en estado húmedo ó fresco, como materiales de filtro

5 ó intercambiadores, como soportes para catalizadores ó sustancias activas, como elementos decorativos, elementos de muebles y rellenos para huecos. Asimismo se pueden emplear como lubricantes y agentes de refrigeración altamente solicitables ó soportes para los mismos, por ejemplo, para el prensado por extrusión de metales.

10 El agua contenida en los elastómeros implica un comportamiento muy favorable en caso de incendio ya que su evaporación exige mucha energía y los productos se mantienen durante largo tiempo "fríos". En la fabricación de grandes bloques de material espumado se evita la autoinflamación. Normalmente se encuentra el agua en el elastómero terminado como hidrato de ácido silícico. Una ligazón química mas fuerte se puede lograr mediante la adición de materiales de carga ligadores de agua, Para ello son especialmente adecuados los cementos hidráulicos, anhídrita, yeso, cal -  
15 calcinada, pero también gel de sílice, tierra de diatomeas, arcillas y similares. Es especialmente sorprendente que también mediante la adición de tales materiales de carga ligadores de agua no se pierda el carácter elastómero de los materiales de la presente invención. Especialmente para materiales absorbentes de golpes, por ejemplo, almohadones de seguridad, tales como crash-pads y similares son especialmente adecuados tales materiales espumados rellenos de ba  
20 rata adquisición de polioles, isocianatos, silicato y materiales de carga.  
25

30 Los productos del procedimiento se emplean en los terrenos de aplicación usuales conocidos para elastómeros compactos ó celulares, espumas blandas y espumas semi-duras, especialmente cuando se imponen grandes exigencias respecto

a la ininflamabilidad. Esto vale especialmente para los materiales espumados. Así, los productos obtenibles según el procedimiento de la presente invención son adecuados preferentemente para la fabricación de materiales de tapicería, clochones, bases elásticas, asientos de automóvil, materiales amortiguadores, absorbedores de golpes, aislamientos absorbentes del ruido así como para la protección contra calor y frío.

Obtención de los productos de partida.

(I) 1.000 g. de un polipropilenglicoléter lineal iniciado a base de 1,3-propilenglicol, del peso molecular - 2.000 se agitan con 174 g. (1 mol) de toluilendiisocianato (mezcla de isómeros 80 : 20) durante 2,5 horas a 80° C.

El prepolímero resultante muestra un contenido en NCO de un 3,7 % y una viscosidad de 3.825 cP a 25° C.

1.124 g. de este prepolímero se mezclan bajo agitación a 40 a 50° C. en el plazo de 4,5 horas con 32 g. de trióxido de azufre. Para ello se calienta oleum al 65 % y el trióxido de azufre que se libera se por encima de prepolímero.

Contenido en azufre: 1,09 %

Viscosidad: 20.000 cP

(II) 1.000 g. de un polipropilenglicoléter ramificado, iniciado con trimetilolpropano, del peso molecular 3.000 se hacen reaccionar como bajo (I) con toluilendiisocianato. Viscosidad 10.000 cP a 25° C.

(III) 1.137 g. del prepolímero (II) se mezclan como bajo (I) con 30 g. de trióxido de azufre. Contenido en azufre: 1,13 %; Viscosidad: 50.000 cP.

(IV) 2.000 g. de un copolímero [mezcla de trime-

tilolpropano-1,2-propilenglicol etoxilado (óxido etilénico :  
óxido propilénico = 20 : 80 % en peso) ] (índice OH 42) se  
hacen reaccionar como bajo (I) con 261 g. de toluilendiiso-  
cianato. Viscosidad: 6.100 cP a 25° C.

5           2.162 g. del prepolímero se mezclan como se ha -  
descrito bajo (I) con 24 g. de trióxido de azufre. Conteni-  
do en azufre: 0,47 %.

10           (V) 2.000 g. de un polipropilenglicoléter inicia  
do con trimetilolpropano con un 17 % en peso de restos de -  
polietilenglicol en posición final (índice OH 28) se hacen  
reaccionar como bajo (I) con 174 g. de toluilendiisocianato.  
Viscosidad: 7.500 cP a 25° C.

15           (VI) 2.082 g. del prepolímero (V) se mezclan co-  
mo se ha descrito bajo (I) con 23 g. de trióxido de azufre.  
Contenido en azufre: 0,38 %. Viscosidad: 100.000 cP a 25° C.

20           (VII) Del producto de fosgenación en bruto de un  
condensado de anilina/formaldehído se separa por destilación  
tanta parte de 2 núcleos de manera que el residuo de desti-  
lación a 25° C. tenga una viscosidad de 400 cP. El producto  
obtenido se sulfona como se ha descrito bajo (I) mediante -  
mezcla con trióxido de azufre a un contenido de azufre de -  
un 1 %. Viscosidad: 1.300 cP a 25° C.

25           (VIII) 1.000 g. de un producto de fosgenación en  
bruto de un condensado de anilina/formaldehído, que tiene -  
un contenido en NCO de un 31,4 % y una viscosidad de 100 cP  
se diluye con 200 g. de 1,2-dicloroetano y a una temperatu-  
ra ambiente se mezcla en el plazo de 45 minutos con 71,5 g.  
de una solución al 33 % de trióxido de azufre en 1,2-dicloro  
etano. A continuación se separa dicloroetano por destilación  
30           en vacío. Contenido en azufre: 0,67 %. Viscosidad 200 cP a

25° C.

(IX) 16 Kg. de un óxido polietilénico iniciado con n-butanol del peso molecular 1.200 se funden a 80° C. en una caldera de 100 litros. Bajo buena agitación y bajo enfriamiento simultáneo se agregan en una sola vez 80 Kg. de un producto de fosgenación industrial en bruto de un condensado de anilina/formaldehído que tiene un contenido en NCO de un 31 % y una viscosidad de 400 cP, y la mezcla se sigue agitando durante 5 horas a 80° C. Se obtiene un isocianato no iónico-hidrofilizante modificado que tiene un contenido en NCO de un 24,6 % y una viscosidad de 1.500 cP a 25° C.

(X) Polipropilenglicoléter trifuncional iniciado con trimetilolpropano con 17 % de restos de polietilenglicol en posición final (grupos OH primarios); índice OH 28.

(XI) Toluilendiisocianato (mezcla de 2,4/2,6-isómeros, proporción 80 : 20)

(XII) (VII) sin sulfonar.

#### EJEMPLO 1.

100 g. de (I) y 50 g. de (IX) se mezclan con 30 g. de T (= triclorofluormetano). A esto se agrega rápidamente una mezcla de 100 g. de W (= silicato sódico) al 44 % ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ ), 2 g. de K (= catalizador: trietilamina) y 3 g. de M (= solución de mersolato acuoso al 50 % K 30; sal sódica de una mezcla de parafina sulfoclorada) y se agita intensamente durante 15 minutos. La mezcla se vierte en un molde de papel. Después de 27 segundos comienza el proceso de espumación que ha terminado después de 38 segundos. El material espumado resultante tiene poros bastos y es de elasticidad media.

EJEMPLO 2

100 g. de (II) }  
50 g. de (IX) } Componente 1  
30 g. de T }

5 150 g. de W según el ejemplo 1 }  
2 g. de trietilamina }  
3 g. de M según el ejemplo 1 } Componente 2  
50 g. de cemento de fraguado rápido }

10 El componente 1 y el componente 2 se agitan durante 15 segundos intensamente entre sí y la emulsión viscosa se vierte en un molde de papel. Después de 33 segundos comienza el proceso de espumación que ha terminado después de 52 segundos. El material espumado resultante tiene un tamaño de poros medio y es elástico.

EJEMPLO 3

100 g. de (III) }  
50 g. de (IX) } Componente 1  
30 g. de T }

20 180 g. de W según el ejemplo 1 }  
2 g. de trietilamina }  
3 g. de M según el ejemplo 1 } Componente 2  
70 g. de cemento de fraguado rápido }

25 Obtención del material espumado como en el ejemplo 2. Comienzo de la espumación: después de 45 segundos. - Terminación de la espumación: después de 77 segundos. Tamaño de poros: medio. Elasticidad. moderada.

EJEMPLO 4

100 g. de (III) }  
50 g. de (IX) } Componente 1  
40 g. de T }

200 g. de W según el ejemplo 1 }  
2 g. de trietilamina } Componente 2  
3 g. de M según el ejemplo 1 }  
100 g. de cemento de fraguado rápido

Obtención del material espumado según el ejemplo

2. Comienzo de la espumación: después de 73 segundos. Terminación de la espumación: después de 130 segundos. Tamaño de poros: basto-medio. Elasticidad: moderada.

El material espumado tenaz es adecuado como espuma de relleno, por ejemplo en piezas de seguridad del automóvil. El material espumado se compone, después de secar, de aproximadamente un 60 % de sustancia inorgánica y tiene por lo tanto una alta resistencia contra la inflamabilidad.

Mediante adición de 10 a 40 g. de policloroparafinas ó triscloroetilfosfato se puede mejorar considerablemente el comportamiento contra la inflamabilidad.

EJEMPLO 5

50 g. de (II) }  
50 g. de (III) } Componente 1  
50 g. de (IX) }  
30 g. de T }

150 g. de W según el ejemplo 1 }  
2 g. de trietilamina } Componente 2  
1,5 g. de M según el ejemplo 1 }

Obtención del material espumado como en el ejem-

5            plo 2. Comienzo de la espumación: después de 45 segundos. -  
Terminación de la espumación: después de 62 segundos. Tama-  
ño de poros: medio. Elasticidad: inmediatamente después de  
su obtención: buena; después de secar: medianamente buena.

EJEMPLO 6

130 g. de (III) }  
20 g. de (IX) }    Componente 1  
30 g. de T       }

10            150 g. de W según el ejemplo 1 }  
3 g. de trietilamina                }    Componente 2

Obtención del material espumado como en el ejem-  
plo 2.

15            Comienzo de la espumación: después de 36 segundos.  
Terminación de la espumación: después de 70 segundos:  
Tamaño de poros: medio.  
Elasticidad moderada.

EJEMPLO 7

20            90 g. de (VI) }  
60 g. de (IX) }    Componente 1  
40 g. de T       }

25            100 g. de W según el ejemplo 1 }  
1 g. de trietilamina                }    Componente 2  
1,5 g. de M según el ejemplo 1 }

30            Tiempo de agitación: 14 segundos.  
Comienzo de la espumación: después de 30 segundos.  
Terminación de la espumación: después de 43 segundos.  
Tamaño de poros: bastos.  
Elasticidad: directamente después de su obtención: buena.



Elasticidad: después de secar, medianamente buena.

EJEMPLO 8

- 5
- |                                |   |              |
|--------------------------------|---|--------------|
| 90 g. de (VI)                  | } | Componente 1 |
| 60 g. de (IX)                  |   |              |
| 40 g. de T                     |   |              |
| 100 g. de W según el ejemplo 1 | } | Componente 2 |
| 0,5 g. de trietilamina         |   |              |

Obtención del material espumado según el ejemplo 2.

10 Tamaño de poros: muy bastos.

Elasticidad: muy buena.

EJEMPLO 9

- 15
- |                                 |   |              |
|---------------------------------|---|--------------|
| 120 g. de (IV)                  | } | Componente 1 |
| 30 g. de (IX)                   |   |              |
| 35 g. de T                      |   |              |
| 100 g. de W según el ejemplo 1  | } | Componente 2 |
| 2 g. de trietilamina            |   |              |
| 1,5 g. de M según el ejemplo 1. |   |              |

20 Obtención del material espumado según el ejemplo 2.

Tiempo de agitación: 13 segundos.

Comienzo de la espumación: después de 45 segundos.

Terminación de la espumación: después de 75 segundos.

Tamaño de poros: muy bastos.

25 Elasticidad: medianamente buena.

30 Los ejemplos 10 a 19 se mencionan en la Tabla 1 a continuación. La obtención del material espumado se realiza según el ejemplo 2. Las indicaciones numéricas en la Tabla significan -siempre que no se indique otra cosa- "Cantidad en g."

T A B L A 1

	Ejemplos									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
(IV)		120								
(V)			90	60	70	70	70	90	90	90
(VI)	90			30	20	20	20			
(VII)				60	60	60	60	40	10	60
(VIII)				40	45	50	50	50	50	50
(IX)				100	150	150	150	150	150	150
T	1	2	0,5				1	1	0,5	0,5
Trietilemina										
Cemento rápido										
Silcocell 7200 <sup>1)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	1	0,8	1,2
Tiempo de agitación (en seg.)	13	13	15	15	15	15	20	20	18	20
Comienzo de la espumación (después de seg.)	35	40	28	26	30	33	34	45	44	48
Terminación de la espumación (después de seg.)	48	80	35	50	62	68	67	78	70	68
Tamaño de poros	bastos muy buena	finos moderada	medios muy buena	finos buena	finos buena	finos medianamente buena	finos media	finos media	medios muy buena	finos buena
Elasticidad										

1) Estabilizador de espuma usual en el mercado a base de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol (IOL).

T A B L A 1

	Ejemplos			
	10	11	12	13
(IV)		120		
(V)				60
(VI)	90		90	30
(VII)				
(VIII)				
(IX)	60	30	60	60
T	40	35	30	40
W	100	100	100	100
Trietilamina	1	2	0,5	
Cemento rápido				
Silcocell 7200 <sup>1)</sup>	0,5	0,5	0,5	0,8
Tiempo de agitación (en seg.)	13	13	15	15
Comienzo de la espumación (después de seg.)	35	40	28	26
Terminación de la espumación (después de seg.)	48	80	35	50
Tamaño de poros	bastos	finos	medios	finos
Elasticidad	muy buena	moderada	muy buena	buena

1) Estabilizador de espuma usual en el mercado a base de c...

**POOR  
QUALITY**

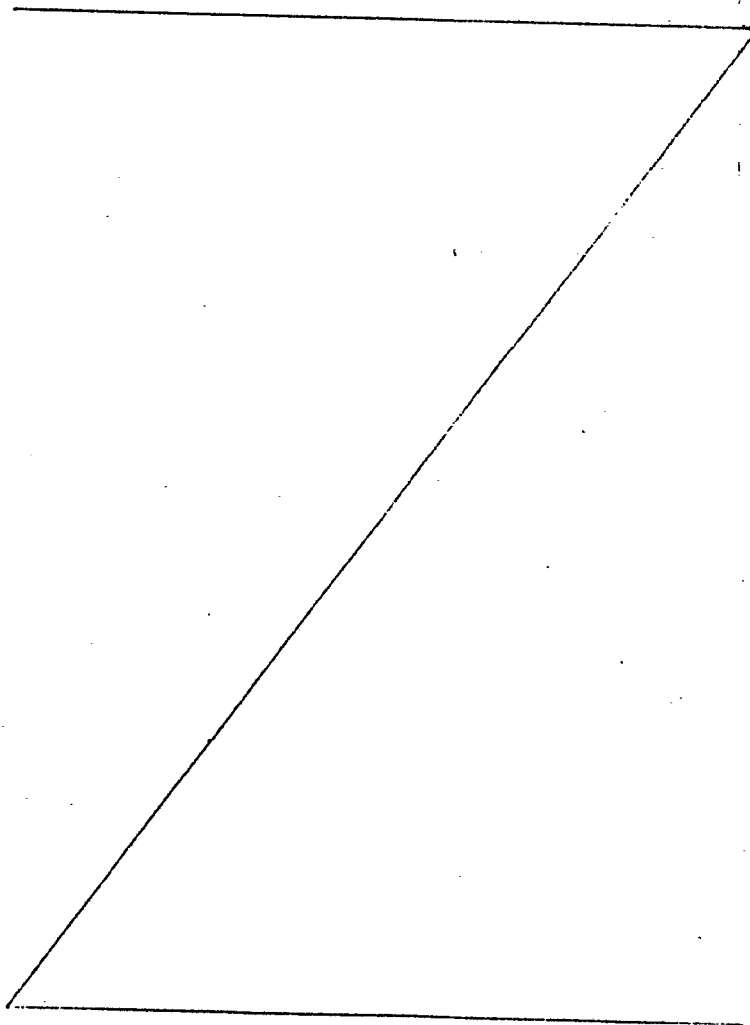
Ejemplos							
	13	14	15	16	17	18	19
	60	70	70	70	90	90	90
	30	20	20	20			
					20	50	60
	60	60	60	60	40	10	
	40	45	50	50	50	50	50
	100	150	150	150	150	150	150
				1	1	0,5	0,5
			100	200	100		
	0,8	0,8	0,8	0,8	1	0,8	1,2
	15	15	15	20	20	18	20
	26	30	33	34	45	44	48
	50	62	68	67	78	70	68
ena	finos buena	finos buena	finos medianamente buena	finos media	finos media	medios muy buena	finos buena

lo a ba se de copolímeros de polisiloxano-polialquilenglicol (ICI).

EJEMPLOS 20 a 26

Obtención por el procedimiento one-shot; los componentes indicados se reúnen poco antes de la mezcla; el tiempo de agitación asciende a 15 segundos. También en la Tabla a continuación significan las indicaciones numéricas -si- no se indica otra cosa- "cantidad en g."

5



T A B L A 2

	Ejemplos						
	20	21	22	23	24	25	26
(X)	100	100	100	100	100	100	100
(XI)	10	10	10	10	10	10	10
(VII)	50	25					
(XII)		25	50	60	50	60	60
(IX)	10	10	10		10		
T	50	40	35	35	35	35	35
W	150	150	150	150	200	150	200
Trietilamina	0,5						
Silcozell 7200 <sup>1)</sup>	0,8	1	1	1	1	5	5
Comienzo de la espumación (después de seg.)	24	25	35	35	35	35	38
Terminación de la espumación (después de seg.)	36	39	47	44	47	47	52
Tamaño de poros	medio	fino-medio	fino-medio	fino-medio	fino-medio	fino	fino
Elasticidad	muy buena	buena	buena-muy buena	media	media	buena-muy buena	buena-muy buena

1) Estabilizador de espuma usual en el mercado a base de polisiloxano-polialquilenglicol (ICI).

POOR  
QUALITY

T A B L A 2

	20	21	Eje
(X)	100	100	10
(XI)	10	10	1
(VII)	50	25	
(XII)		25	5
(IX)	10	10	1
T	50	40	35
W	150	150	150
Trietilamina	0,5		
Silcocell 7200 <sup>1)</sup>	0,8	1	1
Comienzo de la espumación (después de seg.)	24	25	35
Terminación de la espumación (después de seg.)	36	39	47
Tamaño de poros	medio	fino-medio	fino-medio
Elasticidad	muy buena	buena	buena-muy buena

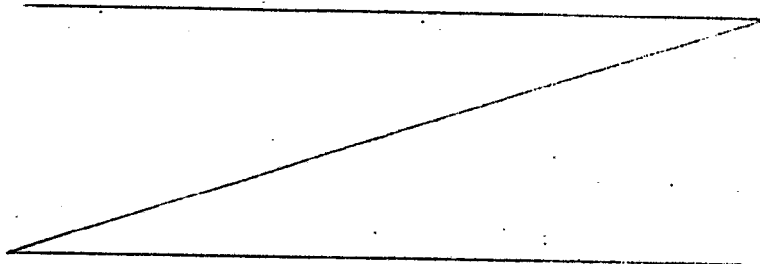
1) Estabilizador de espuma usual en el mercado a base de polisilo

Ejemplos					
	22	23	24	25	26
	100	100	100	100	100
	10	10	10	10	10
	50	60	50	60	60
	10		10		
	35	35	35	35	35
	150	150	200	150	200
	1	1	1	5	5
	35	35	35	35	38
	47	44	47	47	52
medio	fino-medio	fino-medio	fino-medio	fino	fino
buena	buena-muy buena	media	media	buena-muy buena	buena-muy buena

base de polisiloxano-polialquilenglicol (ICI).

En algunos de los materiales espumados blandos obtenidos en los ejemplos anteriores se determinó el peso específico y la resistencia al recalcamiento:

	Ejemplo	Peso específico kg/m <sup>3</sup>	Resistencia al recalcamiento según DIN 53 577 [KPa]
5	2	157	36,4
	4	212	-
10	5	177	-
	6	154	-
	8	100	-
	11	100	-
	12	80	11,6
15	13	51	-
	16	94	6,0
	18	62	10,8
	19	60	9,0
	20	48	-
20	21	67	-
	22	67	-
	23	72	-
	25	58	-
	26	84	-



N O T A

5            Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe -  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-  
das, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-  
to no alteren su principio fundamental. También se hace -  
constar que el invento corresponde a una Solicitud de Paten-  
te presentada en Alemania, con fecha 30 de Noviembre de -  
1.973, bajo el número P 23 59 610.3, acogiéndose por lo tan-  
10 to a los beneficios que conceden los Convenios Internaciona-  
les en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-  
rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención  
por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN-  
CION DE MATERIALES SINTETICOS ORGANICO-INORGANICOS; caracte-  
15 rizándose por lo siguiente:

18.- Procedimiento para la obtención de materia-  
les sintéticos orgánico-inorgánicos, flexibles, con reduci-  
do valor de calentamiento y mejor comportamiento contra la  
inflamación, mediante reacción de una mezcla de reacción -  
20 compuesta de compuestos con átomos de hidrógeno activos se-  
gún Zerewittinoff, poliisocianatos, soluciones acuosas de -  
silicato alcalino y, en caso dado, ulteriores agentes auxi-  
liares y aditivos, especialmente agentes de propulsión, -  
agentes antiinflamatorios conteniendo halógeno, así como ma-  
25 teriales de carga ligadores de agua, caracterizado porque -  
se emplea una mezcla de reacción compuesta de:

a) 30 a 70 % en peso de uno ó varios compuestos -  
con átomos de carbono activos según Zerewittinoff que, en -  
promedio, muestran un peso específico de 400 a 6.000, prefe-  
30 rentemente 1.000 a 6.000, así como una temperatura de cris-

tal inferior a 10° C., preferentemente inferior a -20° C.;

b) 10 a 30 % en peso de un poliisocianato y,

c) 20 a 60 % en peso de silicato alcalino como solución acuosa que tiene un contenido en materia sólida entre un 30 y 70 % en peso,

5 pudiéndose presentar los componentes a) y b) también en forma de productos de reacción de ambos componentes y en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mínimo uno de los componentes a) -

10 y/o b) contiene una agrupación hidrófila iónica ó capacitada para la formación de iones con silicato alcalino ó no ionógena.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea una mezcla de reacción -

15 compuesta de:

componente a) en una cantidad de un 45 a 70 % en peso,

componente b) en una cantidad de 10 a 30 % en peso y,

componente c) en una cantidad de 20 a 45 % en peso,

20 teniendo el componente a) un peso molecular medio de 1.500 a 5.000 y una temperatura de cristal inferior a 120° C.

4ª.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos orgánico-inorgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta Memoria consta de 40 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 29 NOV. 1974  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ AGUIRRE  
Firmado: L. Gómez Fernández

