

102430

SECRETARIA

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 393-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIISOCIANATOS.

Int. Cl. C08G

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

5 Ya se conoce la obtención de materiales compuestos de sustancias en forma de partículas o de fibras con compuestos orgánicos. De especial importancia son aquí los compuestos orgánicos que aún contienen agrupaciones reactivas y que por polimerización, policondensación ó

5 poliadición son capaces de reaccionar a estructuras orgánicas de alto peso molecular. Del gran número de tales compuestos sean aquí mencionados, como ejemplo, solo los poliésteres y las resinas epóxido que, en conexión con materiales particulados o fibrosos suministran un amplio surtido de materiales compuestos de alta calidad.

10 No han faltado ensayos para emplear poliisocianatos orgánicos para esta finalidad. Así se pueden aglutinar por ejemplo, virutas de madera o paja con poliisocianatos a placas de virutas. Son también dignos de mención los ensayos de agregar poliisocianatos o sus soluciones a las masas de cemento para lograr de esta manera un fraguado más rápido y después del endurecimiento unas propiedades de uso mejores en las superficies de pisos y paredes, tal y como se describe en las publicaciones alemanas DOS 1.924.468, 2.113.042, 2.113.043, 2.300.206. Las desventajas de muchas de estas posibilidades para aglutinar sustancias particuladas o fibrosas con componentes orgánicos consisten en que frecuentemente se presentan problemas de mezcla, resistencias a la hidrólisis insuficientes, ante todo, sin embargo, problemas de adhesión. Este último problema se puede resolver parcialmente mediante el empleo simultáneo de los así llamados facilitadores de la adhesión, pero también entonces se pueden presentar dificultades pues, si en los facilitadores de la adhesión se trata por ejemplo de compuestos de bajo peso molecular, está dado el peligro de exudación ó de migración, si en los facilitadores de la adhesión se trata de compuestos de alto peso molecular entonces hay dificultades en la incorporación y el material compuesto tiene unas propiedades mecánicas indeseadamente malas, ya que tales com

15
20
25
30

puestos, traen consigo muy frecuentemente un efecto plastificador. Los problemas en la mezcla se presentan especialmente cuando los compuestos orgánicos polimerizables, poliadicionables o policondensables se han de mezclar con sistemas acuosos pero que ya de por sí tienen una hidrofobia tan alta que resultan totalmente incompatibles con los sistemas acuosos.

En la patente británica 1.192.864 (DOS 1.924.468) se describen composiciones de cemento que como componentes esenciales contienen un cemento hidráulico, un material de relleno de dióxido de silicio, agua y un compuesto orgánico con varios grupos isocianato.

Dentro del margen de esta invención se propone, además, que se agregue al mismo tiempo a las masas de cemento de la invención un compuesto orgánico, reactivo con relación a los grupos isocianato y, en caso dado, se empleen además disolventes. Pero tampoco así se puede solucionar suficientemente el problema de lograr una mezcla satisfactoria de los distintos componentes, tal y como se critica en la publicación alemana DOS 2.300.206 el estado de la técnica. Según las enseñanzas de esta publicación los componentes (cemento hidráulico, material de carga de dióxido de silicio, agua y un compuesto orgánico con varios grupos isocianato) no son en absoluto compatibles entre sí.

"El agua y el isocianato no son miscibles y las composiciones contienen por lo general adicionalmente un compuesto orgánico capaz de reaccionar con isocianatos, tales como, por ejemplo, poliéteres di- ó trivalentes ó poliésteres que, bajo circunstancias, no son compatibles con el isocianato y/o el agua. Para lograr una mezcla satisfactoria

de los distintos componentes es por lo tanto frecuentemente necesario emplear un disolvente orgánico. El empleo de un disolvente aumenta considerablemente los costes de las composiciones y trae consigo el peligro de inflamación. Además, las herramientas y demás dispositivos que se han de emplear en la fabricación y aplicación de la composición se han de limpiar con disolventes, con lo que nuevamente se presentan las desventajas ya mencionadas".

Según las enseñanzas de la publicación alemana DOS 2.300.206 se ha descubierto "que el sistema es compatible con el agua cuando las composiciones contienen un polímero hidrosoluble. Entonces el agua se puede emplear también en lugar de disolventes orgánicos para diluir las composiciones y para limpiar los dispositivos que se emplean para su obtención y para su aplicación".

Según la publicación se propone, por lo tanto, una composición más dura que, en la mezcla, contenga un cemento hidráulico, un material de carga, un poliisocianato orgánico y un polímero hidrosoluble en una cantidad suficiente que garantice que, después de la mezcla, la composición se mantenga compatible y dispersable en el agua hasta que la composición haya fraguado hasta el momento del fraguado inicial.

Las proposiciones, arriba indicadas, tienen en común la desventaja de que, adicionalmente al poliisocianato orgánico, en las composiciones se ha de emplear simultáneamente en todos los casos un compuesto orgánico adicional, bien sea un poliol, un disolvente o bien, como mencionado en último lugar, un polímero hidrosoluble, para lograr así una compatibilidad con el agua o bien una dispersabilidad

del poliisocianato en sí hidrófobo.

La invención tiene por cometido evitar las desventajas arriba descritas de las composiciones conocidas y, además, obtener materiales compuestos nuevos que tengan especialmente las ventajas de una mejor obtención, así como una excelente adhesión entre los distintos componentes.

Este cometido se soluciona con los poliisocianatos que llevan grupos iónicos que ofrece la presente invención.

La presencia de grupos iónicos en los poliisocinatos ofrece esencialmente dos ventajas muy decisivas:

1. Mediante los grupos iónicos se crean efectos alternantes entre las superficies de los materiales en forma particulada o fibrosa, que influyen favorablemente la adhesión. Este efecto está especialmente destacado si se desean aglutinar entre sí partículas inorgánicas. Debido a que las superficies de tales partículas casi nunca son neutras, sino en la mayoría de los casos están cargadas positiva o negativamente, se crean por el empleo de poliisocianatos iónicamente modificados bien unos enlaces de iones directos o bien, por el efecto alterno de cargas opuestas entre el sustrato y el adhesivo, unas adhesiones extremas que pudieran encontrarse en la magnitud de las energías de disociación heterocíclicas.

Así se recomienda por ejemplo, en la aglutinación de superficies silicatadas que en la mayoría de los casos tienen carga negativa, el empleo de poliisocianatos catiónicamente modificados. En todos los casos, los poliisocianatos que llevan grupos iónicos serán superiores, con respecto a la adhesión, a los poliisocianatos neutros no modificados.

Pero también cuando en el sustrato a aglutinar se tra

te de partículas orgánicas se presentan los efectos alternos mencionados, si bien quizás en una menor escala, especialmente en los polímeros orgánicos que, a su vez, contienen en cualquier forma grupos polares o mesómeros, pues ya son suficientes efectos de polarización e inducción para provocar efectos alternos eficaces con el grupo iónico del poliisocianato y con ello lograr propiedades de adhesión más elevadas. La adhesión entre el sustrato y el aglutinante - y esto se debe destacar aquí muy especialmente - es sin duda el factor decisivo para la calidad del material compuesto. Si se mejora esta adherencia entre las fases se logran mejores propiedades de uso del material compuesto.

2. Los poliisocianatos que llevan grupos iónicos ofrecen la ulterior ventaja decisiva de que, en el caso de sistemas acuosos, se pueden repartir sin agentes emulsionantes auxiliares o sin el empleo de disolventes, en forma finísima en la fase inorgánica-acuosa.

Mediante el empleo de poliisocianatos que contengan grupos aniónicos y/o catiónicos se logra una distribución tan homogénea de las fases orgánicas y acuoso-inorgánica que se forman salmueras en las cuales la fase dispersada se encuentra en dimensiones entre unos 20 nm y 2 μ , preferentemente entre 50 nm y 700 nm por lo que los efectos alternos químicos aumentan en magnitudes.

Los poliisocianatos que llevan grupos iónicos son justamente muy especialmente adecuados en conexión con sistemas acuosos que, además, contienen cal o cemento, ya que, además de las excelentes propiedades de emulsionabilidad en la reacción con agua, suministran dióxido de carbono y con ello conducen a un endurecimiento más rápido del cemen-

to o de las masas de cal.

Además, una ventaja especial consiste en que el dióxido de carbono formado puede actuar en tales masas como formador de poros y de esta manera lograrse el efecto deseado de estabilidad a las heladas de tales productos.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales compuestos, consistentes en

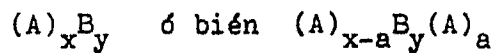
a) un poliisocianato orgánico

b) un material inorgánico y/u orgánico, particulado y/o fibroso, así como

c) en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos caracterizado porque como poliisocianato orgánico se emplea un poliisocianato que contenga grupos iónicos.

Objeto de la presente invención son, además, los materiales compuestos que se caracterizan por contener grupos poliúrea y/o poliuretano y/o poliisocianurato y/o policarbodiimida conteniendo grupos iónicos, que se obtuvieron según el procedimiento mencionado.

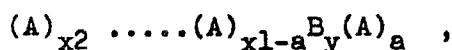
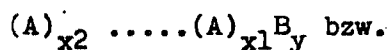
Se trata por lo tanto, en los poliisocianatos que llevan grupos iónicos a emplear en el procedimiento de la presente invención, de compuestos de fórmula general



donde A significa el elemento básico no-ionómero y B el elemento básico iónico, x significa un número entero de 1 - 100, preferentemente 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, ade-

más, A puede significar elementos básicos iguales o diferentes y donde A ó bien B consigo mismo ó entre sí pueden estar enlazados directamente o a través de miembros puente y donde finalmente como mínimo uno de los elementos básicos A y/o B muestra un grupo isocianato capacitado para la formación de un producto de poliadicción.

Bajo poliisocianatos que llevan grupos iónicos se han de entender, además, también las mezclas de los productos de arriba $(A)_{x_1}B_y$ ó bien $(A)_{x_1-a}B_y(A)_a$ con $(A)_{x_2}$. En tales mezclas se forman, bajo condiciones de reacción, asociados de las fórmulas generales



donde X_1 y $X_2 = x$

que a su vez, se deben de interpretar como poliisocianatos que llevan grupos iónicos.

Como miembros de puente que se encuentran en caso dado entre los elementos básicos A y/o B se han de entender especialmente las agrupaciones uretano, úrea, amida, éster, carbonato, éter, tioéter, biuret, alofanato, isocianurato, uretdiona, carbodiimida, sulfona, imida, hidantoina o triazina que pueden presentarse en los poliisocianatos que llevan grupos iónicos o varias veces. Naturalmente también se pueden presentar varios de los grupos mencionados uno al lado del otro. En los isocianatos de varios núcleos puede actuar también el grupo metileno como miembro de puente.

En los elementos básicos A y B se trata de restos hi-

drocarburo 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 hidrocarburos aralifáticos, preferentemente con 7 - 16 átomos de carbono, que en el caso de los elementos básicos B tienen adicionalmente grupos iónicos, tales como por ejemplo grupos carboxilato, sulfonato, fosfonato, monosulfato, difosfato, amonium o sulfonium.

Además se cuentan entre los poliisocianatos que llevan grupos iónicos, por ejemplo, los productos de reacción de isocianatos clorados o bien bromados en las cadenas laterales con aminas terciarias, así como los productos de reacción de isocianato-tioéteres con agentes de alquilación. La agrupación reactiva es el grupo isocianato que también se puede presentar en forma oculta, por ejemplo, como uretidona o producto de adición de caprolactama. Los poliisocianatos que llevan grupos iónicos, a emplear en el procedimiento de la presente invención, muestran preferentemente 1 - 10, especialmente 2 - 4 grupos isocianato. Los pesos moleculares medios de los poliisocianatos que llevan grupos iónicos no asociados deberán encontrarse entre 100 y 8.000, (preferentemente entre 300 y 5.000). El contenido en grupos iónicos deberá ascender entre 2 y 200 miliequivalentes por 100 g de poliisocianato. Preferentemente se encuentra el contenido entre 3 y 100 miliequivalentes por 100 g.

Si en los poliisocianatos que llevan grupos iónicos a emplear en el procedimiento de la presente invención se trata de compuestos líquidos, debiera, en la combinación con

los sistemas acuosos, cumplirse como mínimo uno de los criterios a continuación:

a) formación de una emulsión de aceite/agua de partícula fina,

5 b) formación de una emulsión de agua/aceite de partícula fina.

Poliisocianatos que llevan grupos iónicos preferentes son los prepolímeros obtenidos según el así llamado procedimiento de poliadición de isocianato que en los últimos
10 tiempos han sido sobradamente descritos. Para el especialista no es ningún problema fijar prácticamente cada reacción de isocianato conocida, como mínimo pasajera, en una etapa de prepolímero. Entre los prepolímeros no se cuentan solo los productos de adición de poliisocianatos con alcoholes mercaptanos, ácidos carboxílicos, aminas, úreas,
15 amidas sino también los productos de adición de poliisocianatos consigo mismo, tales como uretdionas, isocianuratos, carbodiimidas, que se obtienen fácilmente de poliisocianatos monómeros bajo aumento del peso molecular. También le
20 son conocidas al especialista las distintas posibilidades para la introducción de grupos iónicos en tales prepolímeros.

La obtención de los prepolímeros de NCO iónicos preferentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención se efectúa en forma en sí conocida, por ejemplo, por reacción de compuestos polihidroxílicos con un peso molecular de unos 400 - 5.000, especialmente polihidro-
25 xilpoliésteres ó bien polihidroxiolpoliésteres, en caso dado con alcoholes polivalentes con un peso molecular inferior
30 a 400 con cantidades en poliisocianatos en exceso, por ejem-

plo los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W.Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilen-diisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-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/o -1,4-fenilen-diisocianato, perhidro-2,4'-y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'-y/o -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

5 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.

10
15 Con preferencia se emplean según la presente invención los isocianatos aromáticos.

20 También es posible emplear los residuos de destilación que llevan grupos isocianato que se obtienen en la obtención industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

25 Por regla general tienen preferencia los poliisocianatos 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-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto") y

30

poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o biuret ("poliisocianatos modificados").

5 La modificación iónica se efectúa por ejemplo mediante el empleo simultáneo de un aminoalcohol terciario, tal como dimetilaminoetanol ó N-metil-dietanolamina y ulterior cuaternización con un agente de alquilación. Para la modificación aniónica se puede emplear, por ejemplo, una sal de 10 un aminoácido o de un ácido aminosulfónico. Para la obtención de los prepolímeros iónicos se pueden emplear también los carboxidíoles, tales como ácido tartárico, ácido dimetilolpropiónico o productos de adición de anhídridos de ácido con polioles y sus sales. Debido a la limitada estabilidad al almacenamiento de los prepolímeros que aún contienen 15 grupos reactivos tales como grupos hidroxilo, carboxilo libres no neutralizados, uretano y úrea se recomienda preparar por lo general los prepolímeros poco antes de la reacción.

20 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 sul-tonas, β -lactonas, por injerto de por ejemplo ácido (met)acrílico o ácido crotónico o finalmente 25 por ácido sulfúrico, ácido clorosulfónico, oleum o trióxido de azufre. En especial se obtienen también por reacción de isocianatos aromáticos, tales como toluilendiisocianatos, difenilmetandiisocianatos y los conocidos productos de fosgenación de los productos de condensación de monoaminas aromáticas, especialmente anilina y aldehidos, especialmente 30 te formaldehído, con ácido sulfúrico, oleum o trióxido de

5 azufre unos prepolímero-ionómeros excelentemente adecuados para el procedimiento de la presente invención que, en la mayoría de los casos, tienen una alta estabilidad al almacenamiento. Tales poliisocianatos sulfonados, que por lo general aún contienen grupos demostrables por espectrografía de infrarrojo de uretdiona, úrea, biuret, formados durante la sulfonación por reacciones secundarias, y especialmente grupos uretano y/o alofanato de la modificación de polioliol efectuada antes de la sulfonación, son por lo tanto especialmente preferentes como prepolímero-ionómeros.

10 También en la sulfonación de un diisocianato sencillo, tal como por ejemplo, difenilmetandiisocianato 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 úrea, biuret, uretdiona.

15 Preferentemente sin embargo, ya para la sulfonación se emplean prepolímeros, por ejemplo, productos de fosgenación de productos de condensación de anilina-formaldehído de mayor peso molecular, que se caracterizan por una viscosidad de 50 - 10000, preferentemente 100 - 5000 Centipoise a 25°C.

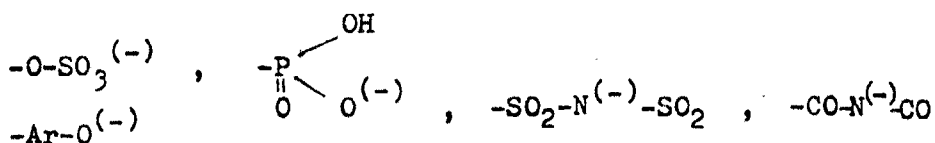
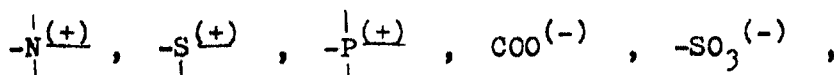
25 La utilidad de los poliisocianatos que llevan grupos iónicos no está sin embargo limitada en forma alguna a los productos líquidos.

30 Los productos sólidos a temperatura ambiente se pueden, por ejemplo, molturar y emplear como granulados o polvos. Se pueden asimismo fundir a temperaturas más altas. Los poliisocianatos que llevan grupos iónicos pulverizados o granulados ofrecen especiales ventajas cuando se mezclan

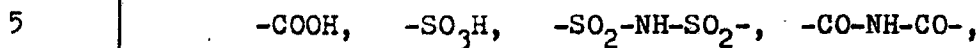
previamente con el material a aglutinar con objeto de obtener así mezclas de material compuesto terminadas, estables al almacenamiento, elaborables en cualquier otro momento ulterior. Además, la manipulación más sencilla de los polvos y granulados es una gran ventaja.

Asímismo tienen especial preferencia los productos de reacción de 50 - 99 moles de diisocianatos aromáticos con 1 - 50 moles de glicoles usuales, monoaminas, polieterglicoles, politioéterglicoles, poliésterglicoles. Aquí se puede introducir el centro iónico empleando al mismo tiempo glicoles adecuados o también por ejemplo por ulterior sulfonación, injertado de, por ejemplo, ácido acrílico, ácido maléico, ácido crotónico, reacción con sulfonas, β -lactonas u otros métodos en sí conocidos.

Para garantizar la buena adhesión deseada, así como adicionalmente una alta compatibilidad de los poliisocianato-ionómeros con sistemas acuosos, ya es suficiente un contenido muy reducido de grupos iones, por ejemplo, 2 miliequivalentes/100 g. Preferentemente asciende el contenido a 5 - 100 miliequivalentes/100 g. En casos especiales, por ejemplo en prepolímero-ionómeros con grupos isocianato poco reactivos, se puede aumentar el contenido en grupos iones a aproximadamente unos 200 miliequivalentes/100 g. Aquí se han de entender bajo grupos iones no solo los grupos de sal previamente formados, tales como



sino también aquellos grupos que en presencia de compuestos alcalinos o básicos orgánicos forman grupos salinos, por ejemplo,



así como los grupos OH fenólicos. Naturalmente pueden estar contenidos dos o más de los grupos mencionados en el prepolímero. Asimismo se pueden presentar prepolímero-betainas que contienen una agrupación aniónica y una agrupación catiónica en la misma molécula ó simplejos, que contengan simultáneamente prepolímeros aniónicos y catiónicos.

10 Grupos formadores de iones especialmente preferentes son los terc. -N₁-, -COOH, -SO₃H, -Ar-OH. De estos se ha de transformar el grupo terc.amino, antes del empleo, en un grupo amonium cuaternario, para lo cual son adecuados agentes de alquilación, pero también ácidos inorgánicos u orgánicos.

15 Mediante la modificación iónica efectuada en la forma usual se obtienen prepolímeros de ionómero que frecuentemente tienen una viscosidad superior a 2000cP y a veces hasta 100.000 cP/25° y más. En los casos en los cuales unas viscosidades tan elevadas son desventajosas para la ulterior elaboración se puede, mediante adición de isocianatos de viscosidad más baja o también mediante el empleo de disolventes inertes, disminuir la viscosidad.

20 Mediante la modificación iónica efectuada en la forma usual se obtienen prepolímeros de ionómero que frecuentemente tienen una viscosidad superior a 2000cP y a veces hasta 100.000 cP/25° y más. En los casos en los cuales unas viscosidades tan elevadas son desventajosas para la ulterior elaboración se puede, mediante adición de isocianatos de viscosidad más baja o también mediante el empleo de disolventes inertes, disminuir la viscosidad.

25 Poliiisocianato-ionómeros especialmente preferentes se obtienen por sulfonación de poliiisocianatos aromáticos. En el caso más sencillo es suficiente la reacción de los poliiisocianatos con ácido sulfúrico concentrado u oleum. Estos

30

5 productos se pueden emplear bien directamente como poliisocianato-ionómeros, o también el producto de sulfonación se puede neutralizar previamente en forma parcial o total, por ejemplo, mediante la adición de aminas, tal como trimetilamina, trietilamina, metilmorfolina, piridina, dimetilani-
10 lina, alcoholatos de metal, por ejemplo, terc.butanolato de sodio, isopropanolato de potasio. También se puede neutralizar con óxidos, hidróxidos, carbonatos de metal sólidos o suspendidos en los diluyentes. Por ejemplo son especialmente adecuados el óxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio así como dolomia.

15 Además, las aminas terciarias de alto peso molecular no volátiles, son especialmente adecuadas para la neutralización ya que se quedan en los materiales compuestos y no exudan y además no tienen como consecuencia una molestia por su olor. Son estos especialmente los productos de alcoxilación de aminas primarias o secundarias o también poliésteres o poliacrilatos con átomos de nitrógeno terciarios, así como los conocidos productos de condensación a
20 base de epiclorohidrina y poliaminas, tal y como se emplean por ejemplo para la solidificación en húmedo de papel. Tienen preferencia los productos de policondensación de aminas débilmente básicas o estéricamente impedidas, ya que en otro caso, al emplear poliaminas, se puede presentar un aumento
25 de la viscosidad muy alto.

30 La selección de los agentes de neutralización adecuados se determina, además, por el hecho de si el poliisocianato-ionómero (parcialmente) neutralizado ha de mantenerse estable al almacenamiento durante un período de tiempo largo o si se ha de reaccionar inmediatamente. En este último

de los casos se pueden emplear, sin impedimento alguno, para la neutralización también aquellas aminas terciarias que aún contengan grupos reactivos tales como -OH, -NHR, -CO, -NH₂. Para la obtención de poliisocianatos estables al almacenamiento se deberán bloquear antes estos grupos, por ejemplo, por reacción con monoisocianatos.

Los materiales inorgánicos y/u orgánicos, en forma de partículas o de fibras, deberán tener un diámetro de 1 μ a 100 mm, preferentemente de 0,01 mm a 20 mm. Aquí se deben referir las unidades de medida indicadas a la sección en cada caso más pequeña de los materiales. Así, por ejemplo, un material fibroso podrá sobrepasar en su extensión longitudinal sin más 100 mm.

Como materiales en forma de partículas y/o fibrosa se pueden emplear distintas sustancias inorgánicas u orgánicas, que se presentan, por ejemplo, como polvos, granulados, alambre, fibras, cristalitas, espirales, barritas, perlititas, perlas huecas, partículas de material espumado, vellones, trozos de tejido, tricotados, cintitas, trozos de láminas etc. por ejemplo, dolomía, creta, arcilla, amianto, ácidos silicos de ajuste básico, arena, talco, óxido de hierro, óxido de aluminio y oxihidratos de aluminio, silicatos alcalinos, zeolitas, silicatos mixtos, silicatos de calcio, sulfatos de calcio, alumosilicatos, cementos, lana o polvo de basalto, fibras de vidrio, fibras de carbono, grafito, hollín, polvo de Al, de Fe, de Cu, de Ag, sulfuro de molibdeno, lana de acero, tejidos de bronce o cobre, polvo de silicio, partículas de arcilla esponjada, bolas huecas de vidrio, polvo de vidrio, partículas de lava y piedra pomez, virutas de madera, serrín de madera, corcho, algodón, paja,

maíz hinchado, cok, partículas de polímeros orgánicos llenados o sin llenar, espumados o sin espumar, estirados o sin estirar. De los muchos polímeros orgánicos que entran en consideración sean mencionados algunos pudiendo presentar estos por ejemplo, como polvo, granulado, partículas espumadas, perlas, perlas huecas, partículas espumables pero aún sin espumar, como fibras, cintas, tejidos, vellones etc.: poliestireno, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliisopreno, politetrafluoretileno, poliésteres alifáticos y aromáticos, resinas de melamina-úrea ó de fenol, resinas de poliactal, poliepóxidos, polihidantoinas, poliúreas, poliéteres, poliuretanos, poliimidazidas, poliamidas, polisulfonas, policarbonatos, naturalmente también los copolímeros arbitrarios.

Materiales especialmente preferentes son creta, arcilla, amianto, arena, silicatos de calcio, cementos, cal, sulfatos de calcio, alumosilicatos, polvos y lanas minerales, polvo de carbón, grafito, fibras de vidrio, fibras de carbono, arcilla esponjada ó partículas de vidrio esponjado, partículas de lava y piedra pomez, harina de ladrillos, fracciones de ladrillos, fracciones de rocas y minerales fraccionados de cualquier clase, harina de cuarzo, perlas huecas de silicato de metal, grava, virutas de madera, serrín de madera, paja, corcho así como las partículas espumadas o las fibras de poliestireno, polietileno, polipropileno, poliésteres, resinas de melamina-úrea o de fenol, poliúreas y poliuretanos.

Materiales inorgánicos en forma de partículas especialmente preferentes en la presente invención son los aglutinantes hidráulicos, tales como cementos hidráulicos, anhi

drita sintética, yeso o cal quemada.

5 Como cemento de agua entra aquí especialmente en consideración el cemento de Portland, el cemento de fraguado rápido, el cemento de Portland de hornos altos, cemento de bajo punto de calcinación, el cemento estable al sulfato, cemento de construcción, cemento natural, cemento de cal, cemento de yeso, cemento de Puzzolana y cemento de sulfato de calcio.

10 Estos materiales se emplean preferentemente en conexión con agua.

Además son especialmente adecuados, y por lo tanto preferentes, los materiales inorgánicos en forma de partículas tales como arena, grava así como rocas desmenuzadas o molturadas pero también tierras, tales como masas de arcilla o barro. Como agentes auxiliares o adicionales entran especialmente en consideración las sustancias que deben cumplir uno de los criterios siguientes:

15 a) tener átomos de hidrógeno reactivos con relación al isocianato para contribuir así a la constitución de un producto de poliadición de peso molecular más elevado,

20 b) influenciar la reacción de isocianato con átomos de hidrógeno reactivos con relación al isocianato ó también con otros grupos isocianato para regular temporalmente el desarrollo de la reacción en el sentido deseado, así como

25 c) sustancias que mejoren la elaborabilidad o las propiedades del producto final, tales como por ejemplo el comportamiento a la inflamación, las resistencias mecánicas, la porosidad, la estabilidad a la hidrólisis pero también la disociabilidad o putrefacción siempre que esto sea un criterio deseado.

30

Para la clase de sustancias a), es decir, los compues-
tos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con relación
al isocianato, entran en consideración según la presente
invención preferentemente el agua, así como los compuestos
5 orgánicos de bajo peso molecular, con pesos moleculares has-
ta 400, por ejemplo:

1) glicoles saturados e insaturados, tales como etilengli-
col, o los condensados de etilenglicoles, butandiol-1,3,
butandiol-1,4, butandiol, propandiol-1,2, propandiol-1,3,
10 neopentilglicol, hexandiol, bishidroximetil-ciclohexano,
dioxetoxihidroquinona, dioxetildiano, tereftalato de bis-
glicol, di- β -hidroxietilamida de ácido succínico, di-[N-
metil-(β -hidroxietil)]-amida de ácido succínico, 1,4-di-
(β -hidroxi-metil-mercapto)-2,3,5,6-tetraclorobenceno, 2-
15 metilpropano-(1,3);

2) diaminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, ta-
les como etilendiamina, hexametilendiamina, dicloro-diami-
no-difenilmetano, los isómeros de la fenilendiamina, hidra-
zina, amoníaco, carbohidrazida, dihidrazida de ácido adípi-
co, dihidrazida de ácido sebácico, piperazina, N-metil-
20 propilendiamina, diaminodifenilsulfona, diaminodifeniléter,
diaminodifenildimetilmetano, 2,4-diamino-6-feniltriazina;

3) aminoalcoholes, tales como etanolamina, propanolamina,
butanolamina, N-metil-etanolamina, N-metil-isopropanolami-
25 na;

4) ácidos mono- y diaminocarboxílicos alifáticos, cicloali-
fáticos, aromáticos y heterocíclicos tales como glicina α -
y β -alanina, ácido 6-aminocaprónico, ácido 4-aminobutírico,
los ácidos mono- y diaminobenzoicos isómeros, los ácidos
30 mono- y diaminonaftoicos isómeros;

tiene sin embargo el agua especial preferencia.

5 También son adecuados, además, los compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con relación a isocianatos con un peso molecular por regla general de 400 - 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos con dos a ocho grupos hidroxilo, especialmente aquellos con el peso molecular 800 a 10000
10 preferentemente 1000 a 6000, por ejemplo, poliésteres, polioéteres, 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.
15

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.
20 En lugar de los ácidos policarboxílicos libres se pueden emplear para la obtención de los poliésteres también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o estar insaturados. Como ejemplos de los mismos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico,
25 ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftáli-
30

co, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, 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, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden llevar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También se pueden emplear poliésteres de lactonas, por ejemplo, ξ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicaprónico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , ó por adi-

ción de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecuti-
vamente, a componentes de iniciación con átomos de hidróge-
no reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo,
agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trime-
5. tilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amonia-
co, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención
también entran en consideración los poliésteres de sucrosa,
tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones
alemana DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen
10 preferencia aquellos poliésteres que llevan principalmente
(hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH exis-
tentes en el poliéter) de grupos OH primarios. Asimismo son
adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vini-
lo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización
15 de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (paten-
tes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente
alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que lle-
van grupos OH.

De entre los politioéteres sean mencionados especial-
20 mente los productos de condensación de tiodiglicol consigo
mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formal-
dehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según
el co-componente se trata aquí en los productos de politio-
éteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de
25 politioéter.

Como poliacetales entran en consideración los compues-
tos que se obtienen de glicoles, tales como dietilenglicol,
trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenildimetilmetano, hexan-
diol y formaldehído. También por polimerización de aceta-
30 les cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según

la presente invención.

5 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/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol con carbonatos diarílicos, por ejemplo, difenilcarbonato ó fosgeno.

10 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.

15 Según la presente invención también se pueden emplear los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como ácido de ricino, carbohidratos, fécula. Asimismo se pueden emplear los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído ó también con resinas de úrea-formaldehído.

20 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, 1962, páginas 32 - 42 y páginas 44 - 54 y tomo II, 1964, páginas 5 - 6 y 198 - 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

25
30 Para regular la reacción de isocianato con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con relación al isocianato

ó también con otros grupos isocianato en el sentido deseado se emplean frecuentemente catalizadores. 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-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-étilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 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-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o 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.

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

Según la presente invención se pueden utilizar como

catalizadores también los compuestos orgánicos de metal, especialmente los compuestos orgánicos del estaño.

5 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.

10 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunstoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

15 Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad de aproximadamente un 0,001 a 10 % en peso referido a la cantidad de poliisocianato.

20 Como catalizadores que aceleran la reacción de los grupos isocianato entre sí, y así por ejemplo favorecen la formación de uretduona, isocianurato o carbodiimida, se emplean por ejemplo óxido fosfolínico, acetato potásico, derivados de hexahidrotiazina y derivados de piridina.

25 Estos catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de poliisocianato.

30 c) Como sustancias que mejoran la elaborabilidad o las propiedades del producto final y que por lo tanto se pueden emplear al mismo tiempo según la presente invención entran por ejemplo en consideración:

1. las sustancias orgánicas fácilmente volátiles como agentes de propulsión,

5 Como agentes propulsores orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetonas, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroforno, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluor-
10 triclorometano, clordifluormetano, diclorordifluormetano, triclorotrifluormetano, además, butano, hexano, heptano ó dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperatura 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
15 Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg und Höch-tlen, Carl-hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

2. Los aditivos tensioactivo.

20 Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de los sulfonatos de aceite de ricino, así como también de ácidos grasos o sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica.

25 También se pueden emplear como aditivos tensioactivos las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como de ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmeta-no-disulfónico, o también de ácidos grasos, tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polímeros.

30 3. Los retardadores de la reacción por ejemplo las sus

5 tancias de reacción ácida tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o haluros de ácidos orgánicos, además reguladores de células de la clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos o colorantes e inhibidores de la inflamación, de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato o fosfato amónico y polifosfato amónico y, además, estabilizadores contra las influencias envejecedoras, y climatológicas, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestáticos, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

15 Ulteriores ejemplos de aditivos tensioactivos, a utilizar en caso dado según la presente invención, así como estabilizadores de espuma y reguladores de células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, al igual que sustancias de efecto fungiestáticos y bacterioestático, y detalles sobre el modo de aplicación y actuación de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

25 4. Disolventes orgánicos. Estos se emplean especialmente cuando se trata de diluir poliisocianatos altamente viscosos o que llevan grupos iónicos sólidos a una viscosidad utilizable para una elaborabilidad ó también para aumentar la cantidad, especialmente cuando se desean reducidas cantidades de componente aglutinante. Para esta última condición entran también en consideración las emulsiones acuó

30

sas de los isocianatos de la presente invención pudiendo el agua asumir tanto la función de la distribución del aglutinante como también la función de participante en la reacción.

5 El empleo simultáneo de disolventes no es necesario según la presente invención, ya que los isocianatos también se pueden emulsionar sin disolventes u otros agentes auxiliares gracias a los grupos iónicos en forma finamente particulada en los sistemas acuosos.

10 La obtención de los materiales compuestos se puede realizar, por ejemplo, mezclando entre sí, en un dispositivo de trabajo discontinuo o continuo, los componentes mencionados, en una o en varias etapas, y dejando que la mezcla formada termine de reaccionar en la mayoría de los casos fuera del dispositivo de mezcla en moldes o sobre una base adecuada.

15 Al emplear pequeñas cantidades de poliisocianato conteniendo grupos iónicos como aglutinante, referido al material inorgánico y/u orgánico, en forma de partículas y/o de fibras a ligar, es frecuentemente ventajoso un procedimiento en el que el componente aglutinante se pulveriza, espolvorea, aplica a espátula o mediante rasqueta y la mezcla de componentes se endurece después de moldear, en caso dado a temperatura más elevada.

20 Las temperaturas de elaboración pueden encontrarse entre 0°C y 300°C, preferentemente, sin embargo, en la zona entre 5°C y 150°C. Un modo de trabajo preferente consiste en reunir los componentes a temperatura ambiente y a continuación aglutinados a temperatura ambiente o, sin embargo, también a temperaturas más elevadas, en caso dado bajo

25

30

presión. La mezcla de los componentes se puede prensar también en moldes fríos o calentados, colar o colar por inyección y dejar endurecer en estos moldes, bien sean moldes de relieve o moldes huecos o macizos, en caso dado en colada por centrifugación, a temperatura ambiente o temperaturas hasta 200°C, en caso dado bajo presión.

Es totalmente posible emplear materiales reforzadores, bien sean alambres inorgánicos y/u orgánicos, o bien metálicos, fibras, vellones, materiales espumados, tejidos, armazones, etc. Esto se puede realizar, por ejemplo, según el procedimiento de impregnación de esteras de fibras o según procedimientos en los cuales, por ejemplo, mediante un dispositivo de inyección, mezclas de reacción y fibras reforzadoras se aplican conjuntamente sobre el molde.

Las piezas moldeadas, así obtenidas, se pueden emplear como elementos de construcción, por ejemplo, en forma de piezas moldeadas tipo "sandwich" obtenidas directamente o posteriormente por laminación con metal, vidrio, material sintético, etc. en caso dado espumado. Se pueden emplear, sin embargo, también como cuerpos huecos, por ejemplo, como depósitos para mercancías a mantener en caso dado en húmedo o en fresco, como materiales de filtro o intercambiadores, como soportes para catalizadores o sustancias activas, como elementos decorativos, componentes de muebles y rellenos de huecos. Asimismo se pueden emplear como lubricantes y refrigerantes de alta solitud o soportes para los mismos, por ejemplo, al prensar por extrusión. También se pueden tener en consideración para la construcción de modelos y moldes, así como para la fabricación de moldes para las coladas de metal.

5 Naturalmente, siempre que por razones de la viscosidad o de distribución sea necesario, se puede diluir el componente poliisocianato con disolventes inertes con relación al isocianato, especialmente cuando se haya de aplicar una técnica de pulverización.

10 Las mezclas previas de los poliisocianatos a emplear según la presente invención con agua y otros compuestos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato son de especial importancia ya que aquí un participante deseado para la sintetización del alto peso molecular es parte del componente aglutinante.

15 La desventaja de tales mezclas previas es el reducido tiempo de elaborabilidad que está dado debido a que las mezclas tienen unos tiempos de procesabilidad de algunos minutos hasta algunos días, en la mayoría de los casos, sin embargo, solamente ofrecen las condiciones previas de viscosidad necesarias para una elaboración impecable durante algunas horas. Si en tales mezclas previas, por el contrario, se emplean poliisocianatos ocultos o encapsulados deja
20 de tener validez la limitación del tiempo arriba mencionada. Las proporciones en peso entre aglutinantes y sustrato puede oscilar entre amplios límites y depende en primer lugar de las propiedades que se exigen del material compuesto a obtener.

25 Según la presente invención se pueden obtener materiales compuestos en los cuales la proporción en peso entre poliisocianato ionicamente modificado y material particulado o en forma de fibras es de 1:99 a 90:10, preferentemente se encuentra sin embargo, en la zona de 3:97 a 80:20.

30 Si en los materiales a aglutinar se trata de materia

les específicamente ligeros, por ejemplo, con un peso específico inferior a $0,1 \text{ g/cm}^3$, será naturalmente alta la proporción en peso del componente aglutinante. Para tales materiales compuestos se encontrará la proporción en peso entre poliisocianato y material a aglutinar convenientemente en la zona de 30:70 a 80:20.

Si, por el contrario, se emplean materiales específicamente pesados con pesos específicos superiores a 1 g/cm^3 se dará preferencia a una proporción en peso entre poliisocianato y material a aglutinar de 20:80 a 3:97.

Los agentes auxiliares y aditivos se emplean por lo general en cantidades de 0 - 50 % en peso, preferentemente 0 - 20 % en peso, referido a la suma de la cantidad de aglutinante y sustrato.

Según la combinación y la proporción de los componentes se pueden obtener materiales compuestos de las más distintas clases que pueden ser, por ejemplo, porosos, compactos, blandos, duros, elásticos, frágiles, flexibles, combustibles, incombustibles, resistentes a la presión, resistentes a la tracción, tenaces, inhibidores de la inflamación, hidrolizables, estables al agua, estables a los productos químicos, plásticos o termoplásticos, amortiguadores del calor o del sonido.

Si en los materiales compuestos obtenibles han de estar en primer plano las propiedades inorgánicas, tales como incombustibilidad y alta resistencia, se recomienda el empleo de materiales inorgánicos en forma de partículas y/o fibras, así como una reducida cantidad de poliisocianato conteniendo grupos iónicos como aglutinante, preferentemente menos de un 20 % en peso, referido al material sólido

inorgánico y en caso dado el empleo simultáneo de agua.

Si, por el contrario, han de estar en primer plano las propiedades orgánicas, tales como por ejemplo, flexibilidad, plasticidad o termoplasticidad se recomienda emplear bien materiales orgánicos en forma de partículas y/o fibras o, también al emplear correspondientes materiales inorgánicos, aumentar la suma de las proporciones del poliisocianato que lleva grupos iónicos que actúa como aglutinante y, en caso dado, los ulteriores aditivos orgánicos, cuantitativamente a más de un 50 % en peso referido al material inorgánico. Si se selecciona la combinación de poliisocianatos conteniendo grupos iónicos con los materiales particulados inorgánicos empleados en la industria de la construcción y en caso dado agua, se pueden emplear las mezclas en la construcción tanto sobre el suelo como debajo del suelo y de carreteras, para la fabricación de paredes, hermetizaciones, relleno de grietas, enfoscados, imprimaciones, aislamientos, decoración, como material de recubrimiento, enrasillado y revestimientos. Asimismo entra en consideración su empleo como adhesivo, o mortero, o masa de colada.

Asimismo se pueden rellenar los huecos, grietas, antersticios simplemente con la mezcla de componentes lográndose una firme adhesión entre los materiales unidos. Asimismo se pueden obtener enfoscados interiores aislantes simplemente mediante aplicación por pulverización.

Al emplear, por ejemplo, virutas, partículas de arcilla hinchada, partículas de lava o de piedra pomez, corcho, residuos de goma, así como residuos de material sintético usuales, como componente en forma particulada, se pueden fabricar sin embargo también placas o bloques que se pue

den conformar más adelante, por ejemplo, mediante sierra, fresa, taladro, cepillado, pulimentado u otros procedimientos de elaboración.

5 Los cuerpos conformados se pueden modificar en sus propiedades además mediante un tratamiento térmico ulterior, procesos de oxidación, prensado en caliente, procesos de sinterización o procesos de fusión superficial o demás procesos de compresión.

10 Como material de molde son adecuados los materiales inorgánicos y/u orgánicos espumados o sin espumar, tales como metales, por ejemplo, hierro, níquel, acero inoxidable, aluminio lacado, por ejemplo, teflonizado, porcelana, vidrio, yeso, cemento, madera, materiales sintéticos tales como CPV, polietileno, resinas epóxido, poliuretanos, ABS, 15 policarbonato, etc.

De especial interés son las combinaciones de poliisocianato conteniendo grupos iónicos como aglutinantes hidráulicos, aditivos minerales, así como en caso dado materiales porosos, ligeros, adicionales. De esta manera se obtienen 20 materiales compuestos que, ante todo, se pueden emplear en el sector de la construcción, por ejemplo, como masas para enrasillados, hormigones, hormigones ligeros, enfoscados, morteros y masas de colada.

25 Lo especial en los materiales de la presente invención es que según la clase y cantidad de poliisocianato modificado se pueden influenciar a opción los tiempos de endurecimiento, así como, por ejemplo, la resistencia inicial y final, la elasticidad, la estabilidad a los productos químicos y a la hidrólisis.

30 Estas composiciones son muy útiles, especialmente por

que, una vez que se han mezclado, fraguan muy rápidamente. De esta manera se pueden crear nuevas superficies de pisos y de paredes en cuya obtención desde la aplicación de la superficie y su empleo transcurre un período de tiempo muy breve.

Además son de gran interés los materiales espumados inorgánicos-orgánicos que se obtienen de aglutinantes hidráulicos tales como cemento, cal, anhidrita, yeso, así como isocianatos que contienen grupos iónicos y agua en presencia de agentes de propulsión. Tienen especial preferencia los productos de una suspensión acuosa de hidróxido de calcio (lechada de cal) con isocianatos iónicamente modificados. Mediante la transformación que se presenta en la reacción de los componentes de hidróxido de calcio a carbonato de calcio se logra evidentemente una aglutinación especialmente buena. En dependencia del isocianato empleado se pueden obtener también productos flexibles, elásticos o duros cuyo peso específico se puede encontrar, por ejemplo, entre 12 y 1000 kg/m³.

De especial interés son los materiales espumados duros con márgenes de peso específico entre 40 y 600, que se pueden emplear ante todo en la construcción como materiales de construcción y de retención resistentes a la presión. Para la obtención de tales materiales se da especial preferencia a una proporción en peso entre poliisocianato y material particulado hidráulico de 10:90 a 70:30.

Este procedimiento es adecuado, por ejemplo, para la fabricación industrial de elementos de construcción según procedimientos continuos o discontinuos. Pero también se puede realizar, ya que no se precisa de ninguna aportación

de calor desde el exterior, directamente al pié de la obra. Los productos de procedimiento obtenibles según la presente invención reúnen las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos. Son, por ejemplo, resistentes a la presión, estáticamente solicitables, de fabricación sencilla y de destacada resistencia contra los efectos de incendios.

Ejemplos

Obtención de poliisocianatos conteniendo grupos iónicos

Poliisocianato A 1:

1000 g de un producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído, del cual se separó por destilación tanta parte de 2 núcleos de manera que el residuo de destilación mostrase una viscosidad de 400 cP a 25°C se gasificaron a 100 a 110°C con trióxido de azufre. En el plazo de 18 horas se recogieron 98 g de trióxido de azufre (9,8 % referido al isocianato).

El producto se vertió a 140°C y solidificó, después de enfriar, a una resina frágil. Del contenido en azufre de 3,3 se calculó teóricamente un contenido en grupos $-SO_3H$ de un 8,2 %. La resina se puede pulverizar en el mortero.

Poliisocianato A 2:

Un producto de fosgenación análogo, que tiene una viscosidad de 2000 cP a 25° se sulfonizó a 100 a 140°C con 92 g de trióxido de azufre. La mezcla de reacción viscosa solidifica a temperatura ambiente a una resina frágil. Del contenido en azufre de un 2,6 % se calcula teóricamente un contenido en grupos SO_3H de un 6,5 %.

5

10

15

20

25

30

Poliisocianato A 3:

5 5000 g de una mezcla de isómeros de diisocianatodifenilmetano industrial que a 25°C tiene una viscosidad de 22,6 cP y un contenido en NCO de un 30 %, se gasificó a temperatura ambiente con un acorriente de trióxido de azufre/nitrógeno hasta que la determinación de azufre dió un contenido de 1,24 % de S. SO₃ empleado: 170 g (3,4 %).

10 El producto líquido se separó de reducidas cantidades de residuo sólido y demostró ser estable al almacenamiento durante varias semanas. Viscosidad: 108 cP/25°C.

15 El producto de partida empleado para la sulfonación se había obtenido por fosgenación de una mezcla de isómeros de diaminodifenilmetano que tenía la siguiente composición: 13,6 % de 2,2-isómero, 57,0 % de 2,4'-isómero, 22,6 % de 4,4'-isómero.

Poliisocianato A 4:

20 5000 g de una mezcla de isómero de diisocianatodifenilmetano industrial que a 25°C tenía una viscosidad de 18,5 cP y un contenido en NCO de un 31 % se gasificó a temperatura ambiente con una corriente de trióxido de azufre/nitrógeno hasta que la determinación de azufre indicó un contenido de un 3,05 % de S-SO₃ empleado: 436 g (8,7 %).

25 El producto líquido se separó de reducidas cantidades de residuo sólido y demostró ser estable al almacenamiento durante varias semanas. Viscosidad: 816 cP/25°C.

30 El producto de partida empleado para la sulfonación se había obtenido por fosgenación de una mezcla de isómeros de diaminodifenilmetano que tenía la siguiente composición: 7,0 % de 2,2'-isómero, 53,6 % de 2,4'-isómero, 35,0 % de

4,4'-isómero.

Poliisocianato A 5:

5 37,55 g de un producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído del que por destilación se había separado tanta parte de 2-núcleos de manera que el residuo de destilación tuviese 400 cP a 25°C (contenido en NCO 30,3 % en peso, parte de 2 núcleos 45,1 % en peso, parte de 3 núcleos 22,2 % en peso, parte en poliisocianatos de mayor nucleidad: 32,6 % en peso) se gasificaron con una mezcla de gas compuesta de 1160 g de trióxido de azufre y 1,6 m³ de nitrógeno a 50°C durante 15 horas.

10 Del contenido en azufre de 0,99 % se calcula teóricamente un contenido en grupos -SO₃H de un 2,5 %. El producto tiene una viscosidad de 4163 cP a 25°C.

15 Una titración potenciográfica que se realizó después de terminar de reaccionar los grupos NCO con metanol, dió un consumo total de NaOH l-n de 39,7 cc por 100 g de poliisocianato A 5.

20 El contenido en NCO del producto corregido, teniendo en consideración los grupos ácidos, ascendió a un 29,1 % en peso.

Poliisocianatos A 6 - A 21:

25 Los poliisocianatos de partida para los poliisocianatos conteniendo grupos carboxilo A 6 - a 15 descritos a continuación son los siguientes poliisocianatos:

30 V I Del producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina/formaldehído se separa tanto diisocia-

natodifenilmetano de manera que el residuo de destilación a 25°C tenga una viscosidad de 100 cP (parte de 2 núcleos: 59,7 % en peso, parte de 3 núcleos: 21,3 % en peso, parte de poliisococanatos de mayor nucleidad: 19,0 % en peso).

5

V 2 Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad de 200 cP a 25°C (parte de 2 núcleos: 44,3 % en peso, parte de 3 núcleos: 23,5 % en peso, parte en poliisocianatos de mayor nucleidad: 32,2 % en peso).

10

V 3 Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 400 cP (parte de 2 núcleos: 45,1 % en peso, parte de 3 núcleos: 22,3 % en peso, parte en poliisocianatos de mayor nucleidad: 32,6 % en peso).

15

V 4 Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 500 cP (parte de 2 núcleos: 40,6 % en peso, parte de 3 núcleos: 27,2 % en peso, parte en poliisocianatos de mayor nucleidad: 32,2 % en peso).

20

V 5 Poliisocianato obtenido en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 1700 cP (parte de 2 núcleos: 40,3 % en peso, parte de 3 núcleos: 34,0 % en peso, parte en poliisocianatos de mayor nucleidad: 25,7 % en peso).

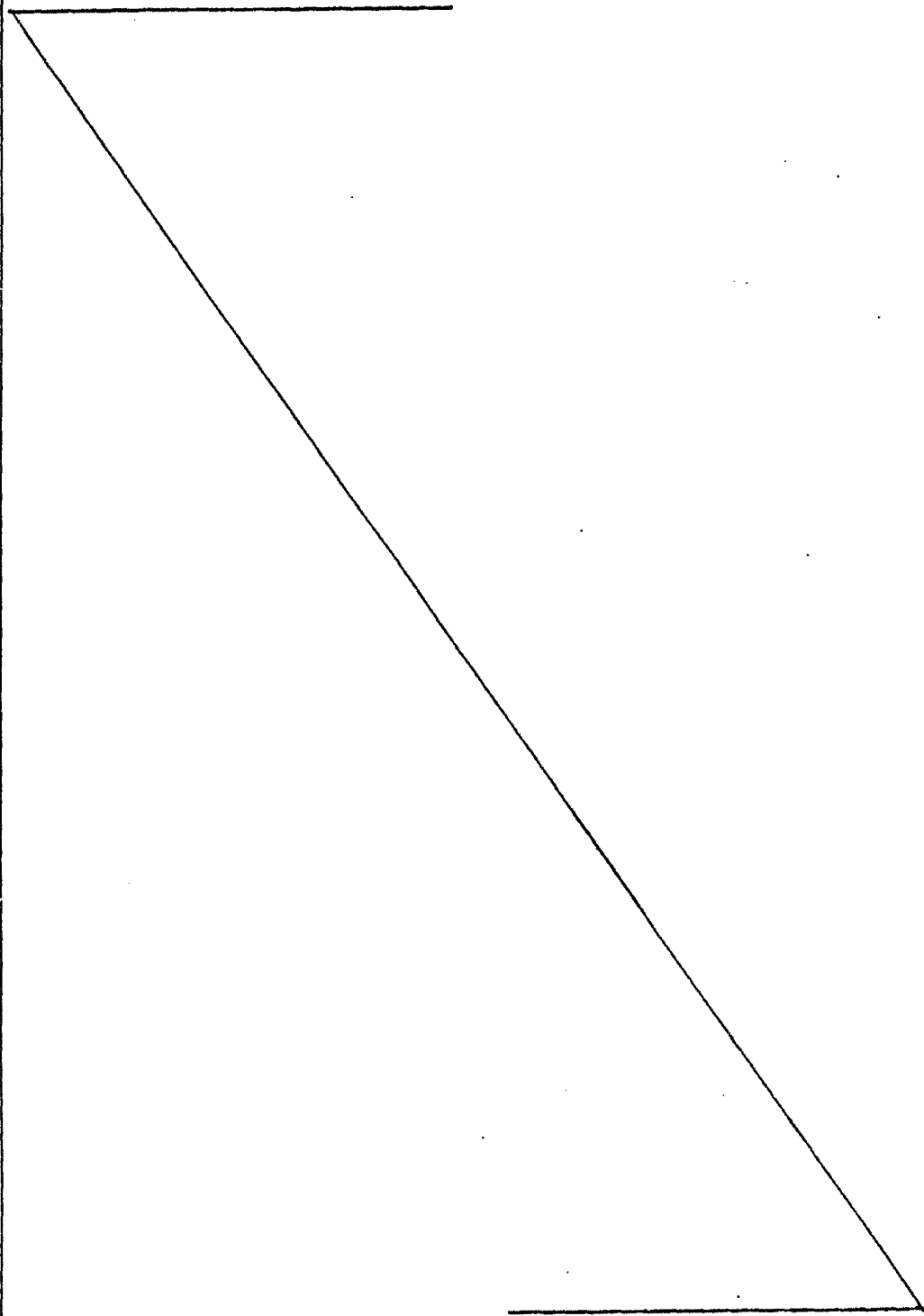
25

Instrucciones de obtención generales:

El poliisocianato aromático se presenta y a la temperatura indicada se agrega el compuesto que contiene los grupos carboxilo. A continuación se sigue agitando, en caso dado se

30

filtra y el disolvente, en caso dado existente, se separa por destilación bajo presión más reducida.



Sustancias de partida para los poliisocianatos A 6 - A 21 a emplear según la presente invención.

<u>Acidos hidroxicarboxílicos</u>	<u>Obtenidos de (proporción molar 1:1) en 1 - 3 horas / 105 - 125°C</u>	<u>OHZ</u>	<u>SZ</u>
A	1,1,1-Trimetilolpropano/anhídrido tetrahidroftálico	400	209
B	" " " x	328	227
C	1,1,1-Trimetilolpropano.3AOX/anhídrido ftálico	258	116
D	1,1,1-Trimetilolpropano/anhídrido maléico	392	133
E	1,1,1-Trimetilolpropano.3AOX/anhídrido tetrahidroftálico	260	120
F	1,1,1-trimetilolpropano/anhídrido hexahidroftálico	372	188
G	1,1,1-Trimetilolpropano.3AOX/anhídrido glutárico	249	114
H	1,1,1-trimetilolpropano.3AOX/anhídrido trimetílico	192	173
I	1,1,1-trimetilolpropano.3AOX/anhídrido maléico	278	129
K	Glicerina / Anhídrido maléico	453	231
L	1,1,1-trimetilolpropano/anhídrido ftálico	372	189

x: proporción molar 1 : 1,2 AOX: óxido etilénico

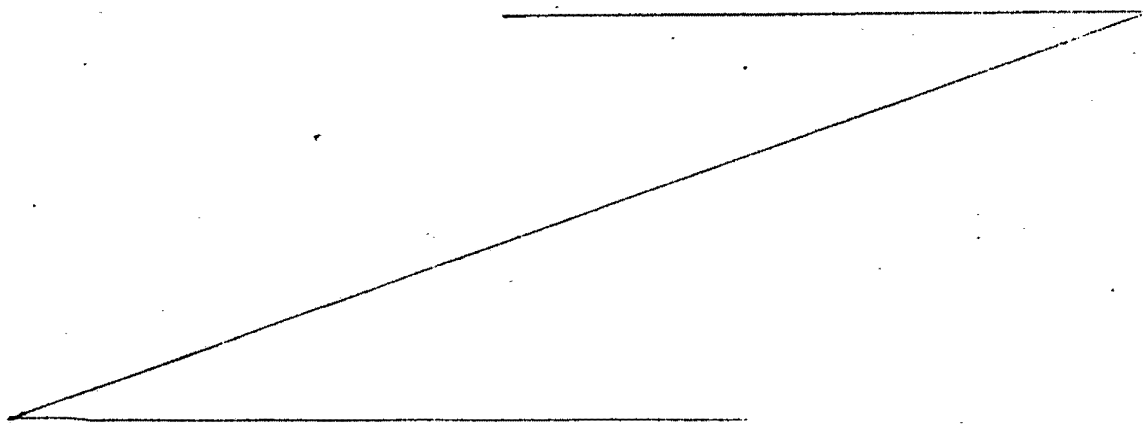
OHZ: Índice OH

SZ: Índice ácido

Obtención de los poliisocianatos a emplear según la presente invención (2 horas/100°C)

<u>Ejemplo</u>	<u>Poliisocianato</u>		<u>Acido hidroxicarboxílico</u>	
	<u>g</u>	<u>Tipo</u>	<u>g</u>	<u>Tipo</u>
A 6	1182	V 1	18	E
A 7	1182	V 2	18	E
A 8	1182	V 3	18	E
A 9	1182	V 4	18	E
A 10	1182	V 5	18	E
A 11	1182	V 3	18	A
A 12	1182	V 3	18	B
A 13	1182	V 3	18	C
A 14	1182	V 3	18	L
A 15	900	V 2	100	I
A 16	900	V 3	100	E
A 17	900	V 5	100	I
A 18	800	V 2	200	D
A 19	800	V 2	200	F
A 20	800	V 2	200	H
A 21	800	V 2	200	K

<u>Grupos -COO⁽⁻⁾</u>	<u>NCO</u>	<u>Viscosidad</u>
<u>% en peso</u>	<u>% en peso</u>	<u>cP (25°C)</u>
0,15	29,1	160
0,15	30,2	320
0,15	30,2	570
0,15	29,6	940
0,15	29,2	1500
0,16	29,4	680
0,13	29,7	680
0,10	30,0	550
0,15	29,8	580
1,1	24,4	50.000
1,0	24,8	50.000
1,1	23,2	50.000
3,1	18,6	viscoso
2,0	20,8	"
1,6	21,2	"
3,5	18,2	



Poliisocianato A 22:

39 g del ácido hidroxicarboxílico E (índice OH 260, índice ácido 120) se mezclan íntimamente con 8,3 g de tri-n-butylamina. Bajo ligero calentamiento se transforman un 50 % de la teoría de los grupos carboxílicos existentes en grupos carboxilato. A continuación se mezcla el producto líquido, que solo se ha vuelto ligeramente más viscoso, con 681 g de V 2 y la mezcla se mantiene bajo agitación durante 1,5 horas a 80°. Después de filtrar de los residuos de sedimentación se obtiene un poliisocianato líquido, conteniendo grupos carboxilo y carboxilato de las siguientes características:

Contenido en NCO: 26,4 % en peso

n_{22} : 2650 cp

Contenido en grupos carboxilo (calculado): 0,27 % en peso

Contenido en grupos carboxilato (calculado): 0,27% en peso

Poliisocianato A 23 - A 31

Instrucciones de obtención generales

La obtención se subdivide en dos procesos de trabajo:

1. La reacción del poliisocianato con un compuesto orgánico que además de un átomo de nitrógeno terciario muestra aún átomos de hidrógeno reactivos con relación al isocianato.

2. La cuaternización (parcial) del producto de reacción con sulfato dimetilico

Ref. 1:

En un matraz de 3 cuellos de 2 litros de capacidad se gotea en el plazo de 30 minutos bajo agitación a una cantidad definida de poliisocianato V 3 a temperatura ambiente

una cantidad pesada de N-metil-dietanolamina ó bien N-metil-bis-oxipropilamina ó bien N-butildietanolamina. La reacción exotérmica se reguló mediante un baño de agua, como refrigeración exterior, de manera que la temperatura de la mezcla de reacción se mantuviese por debajo de 30°C. Terminada la adición de amina se siguió agitando durante otra hora a temperatura ambiente y después se determinó del producto la viscosidad a 25°C, así como el contenido en NCO y el contenido en nitrógeno terciario en % en peso.

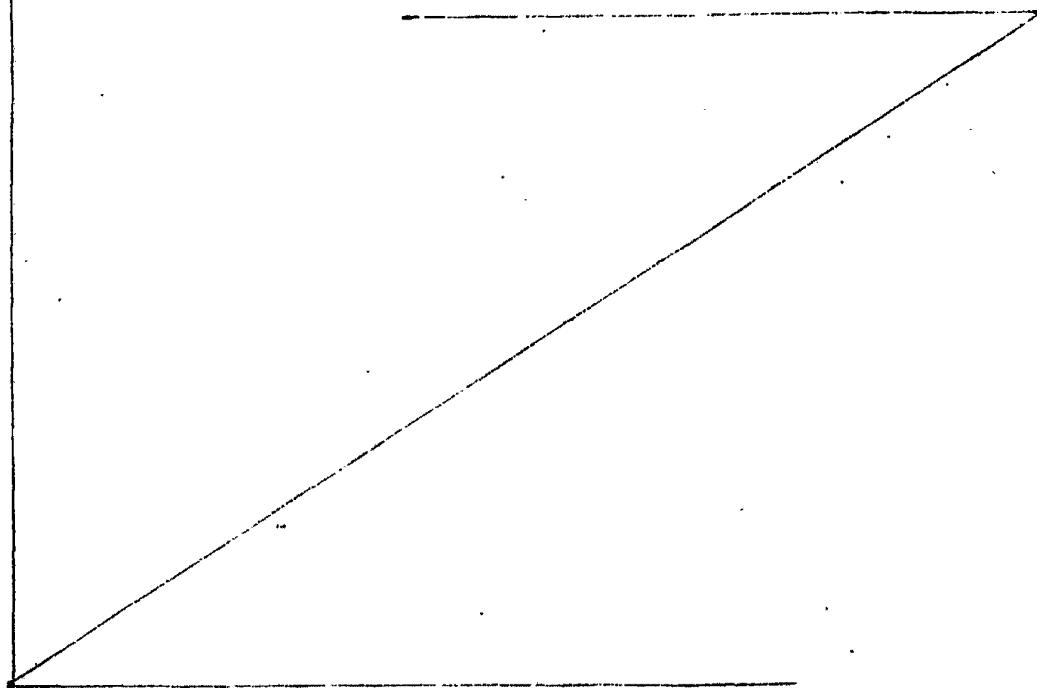
Ref. 2:

A una cantidad parcial del prepolímero de poliisocianato, que contiene nitrógeno terciario, según 1, se gotea en el plazo de 30 minutos a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación, una cantidad pesada de sulfato dimetílico y se sigue agitando durante 30 minutos. Bajo aumento de la viscosidad y calentamiento se obtienen así los poliisocianatos A 23 - A 31.

20

25

30



Poliisocianatos A 23 - A 31

Poliiso-	Poliiso-	N-metil-	N-butil-	N-metil-	Contenido
cianato	cianato	dietanol-	dietanol-	bis-oxi-	en NCO en
	V 3 (g)	amina (g)	amina (g)	propil-	% en peso
				amina (g)	
A 23	500	20	-	-	26,3
A 24	500	10	-	-	27,8
A 25	500	5	-	-	28,5
A 26	500	-	20	-	26,3
A 27	500	-	10	-	28,7
A 28	500	-	5	-	29,8
A 29	500	-	-	20	27,4
A 30	500	-	-	10	28,5
A 31	500	-	-	5	29,3

Proporción

	en N terciario en % en peso	Viscosidad en cP/25°	Cantidad empleada para cuaternizar (g)	Sulfato dimetilico (g)
A 23	0,41	4100	250	8
A 24	0,33	1600	250	4
A 25	0,18	800	250	2
A 26	0,36	2000	250	8
A 27	0,17	700	250	4
A 28	0,14	450	250	2
A 29	0,33	1800	250	8
A 30	0,24	1200	250	4
A 31	0,17	420	250	2

Ejemplo 1:

A una muestra compuesta de 70 partes en peso de cemento (PZ 350 F según DIN 1164) 440 partes en peso de arena de construcción (arena de río lavada 0,- 3 mm) y 100 partes en peso de agua se agregaron 51 partes en peso de poliisocianato A 5/y el conjunto se mezcló intensamente durante 3 minutos. Para la obtención de probetas para las mediciones mecánicas se llenó con una parte de la masa un molde de 4 cm x 16 cm. Otra parte de la masa se esparció en un espesor de capa de 20 mm. La masa comenzó a solidificar 5 minutos después, el cuerpo de probeta se pudo desmoldear 10 minutos después manteniendo sus contornos, la masa esparcida se pudo pisar después de 3 horas. El material compuesto obtenido es un hormigón de poliúrea que lleva grupos iónicos que después de 6 meses muestra los siguientes valores:

Peso específico en bruto: $1,97 \text{ g/cm}^3$
Resistencia a la presión: 142 kp/cm^2
Resistencia a la flexión: $29,6 \text{ kp/cm}^2$

Ejemplos 2 - 50

Los ejemplos siguientes se han resumido en forma de tabla.

La obtención de las masas se realizó según el ejemplo 1, las indicaciones de cantidad se refieren a partes en peso, significando:

t_M = tiempo de mezcla de la mezcla en total

t_V = tiempo de solidificación, tiempo desde el comienzo de la esparción de las masas hasta comenzar la solidificación

t_E = tiempo de desmoldeamiento, tiempo desde el comienzo del llenado de la masa en el molde de la probeta hasta desmoldear manteniéndose los contornos

5 t_B = tiempo hasta poder ser pisada, tiempo desde el comienzo de la esparción de la masa (espesor de capa 20 mm) hasta poder ser pisada.

Los valores de ensayo se determinaron en las probetas fabricadas de 4 cm x 4 cm x 16 cm 6 meses después de su almacenamiento a temperatura ambiente.

10 Los materiales compuestos obtenidos se pueden considerar hormigones de poliúrea ó bién poliúrea-poliuretano conteniendo grupos iónicos y según la receta pueden presentar una estructura totalmente compacta, pero también porosa.

15 Explicación de las abreviaciones empleadas en la tabla 1

Cemento: Z 1 : Cemento Portland, PZ 350 F

Z 2 : Cemento de fraguado rápido, cemento de fusión de arcilla (Fondu Lafarge)

20 Aditivos:

a) Polioles: P 1: Glicerina

P 2: Poliéter conteniendo grupos hidroxilo a base de trimetilolpropano, 1,2-propilenglicol, óxido etilénico y óxido propilénico, funcionalidad media: 2,78; peso molecular medio: 3.200

25 P 3: Poliéter conteniendo grupos hidroxilo, base como P 2, funcionalidad media 2,78, peso molecular medio 3700

30 P 4: Monoalcohol de óxido polietilénico inicia

do en n-butanol, del peso molecular 1145

b) Licueficador de cemento:

H 1: Condensado de cetona-formaldehído modificado con grupos ácido sulfónico del peso molecular 6000

H 2: Condensado de melamina-formaldehído hidrosoluble, modificado con grupos ácidos sulfónicos, Melment (Fa. Süddeutsche Kalkstickstoffwerke)

5

10

Arena

S $1\frac{1}{4}$ arena de construcción, arena de río lavada 0 - 3 mm

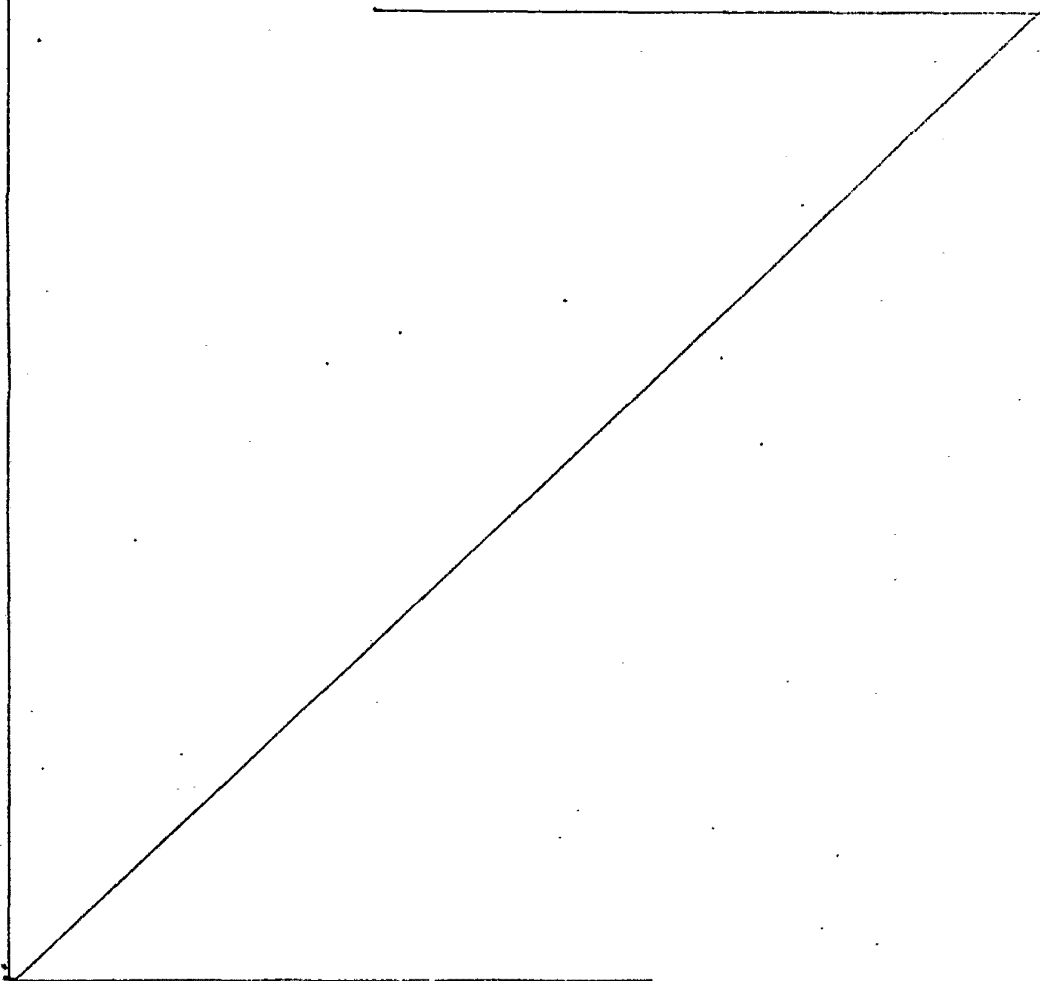


Tabla 1: Ejemplos 2 - 50

Ejemplo Nº	Cemento		Arena		Agua
	clase	partes en peso	clase	partes en peso	partes en peso
2	Z 1	70	S 1	440	100
3	Z 1	70	S 1	440	100
4	Z 1	70	S 1	440	30
5	Z 1	70	S 1	440	-
6	Z 1	70	S 1	440	-
7	Z 1	70	S 1	440	30
8	Z 1	70	S 1	440	30
9	Z 1	70	S 1	440	30
10	Z 1	70	S 1	440	30
11	Z 1	300	S 1	300	100
12	Z 1	300	S 1	300	100
13	Z 1	300	S 1	300	60
14 ^x	Z 1	300	S 1	300	100
15	Z 1	300	S 1	300	100
16	Z 1	300	S 1	300	100
17	Z 1	300	S 1	300	100
18	Z 1	300	S 1	300	100
19	Z 1	300	S 1	300	100
20	Z 1	300	S 1	300	100
21	Z 1	300	S 1	300	120
22	Z 1	300	S 1	300	120
23	Z 1	300	S 1	300	120

Poliisocianato		Aditivos				Consistencia
clase	partes en peso	clase	partes en peso	clase	partes en peso	Observaciones
A 3	51	-	-	-	-	se puede aplicar a espátula
A 4	51	-	-	-	-	" " "
A 5	25,5	-	-	-	-	comprimible
A 6	51	-	-	-	-	"
A 5	51	-	-	-	-	"
A 5	51	P 1	9	-	-	"
A 5	51	P 1	7,6	-	-	"
A 5	51	P 1	6,1	-	-	"
A 5	51	P 1	5	-	-	"
A 5	120	P 1	10	-	-	"
A15	96	P 1	30	-	-	mala miscibilidad
A 7	10	P 1	30	P 2	96	buena aplicación
A 5	96	P 3	30	-	-	aplicable con espátula
A 5	96	P 2	30	-	-	" "
A10	96	P 3	30	-	-	" "
A16	63	P 3	30	-	-	" "
A17	63	P 2	30	-	-	" "
A 5	31	P 3	30	-	-	" "
A 5	31	P 2	30	-	-	" "
A13	63	P 2	30	-	-	espeso
A 3	63	P 2	30	-	-	"
A 9	63	P 3	30	-	-	"

Continuación Tabla 1:

Ejemplos 2 - 50

Ejemplo	t_M	t_V	t_E	t_B	Estructura
Nº	Min.				
2	3	5 Min.	15 Min.	3 horas	Compacta
3	3	4 Min.	10 Min.	2 "	"
4	3	10 Min.	20 Min.	4 "	"
5	3	24 horas	48 horas	7 días	"
6	3	14 "	32 "	5 "	"
7	3	3 Min.	5 Min.	1 hora	"
8	3	5 Min.	8 Min.	1 hora	"
9	3	5 Min.	10 Min.	1,5 "	"
10	3	5 Min.	15 Min.	2 "	"
11	3	45 Min.	1 hora	2 "	"
12	3	30 min.	50 Min.	2 "	"
13	3	40 Min.	1 hora	4 "	"
14	3	10 Min.	20 Min.	2 "	"
15	3	25 Min.	45 Min.	3 "	"
16	3	10 Min.	20 Min.	2 "	"
17	3	5 Min.	10 Min.	30 Min.	"
18	3	5 Min.	10 Min.	30 Min.	"
19	3	8 Min.	15 Min.	1 hora	"
20	3	8 Min.	15 Min.	1 "	"
21	3	30 Min.	1 hora	24 "	"
22	3	25 Min.	1 "	24 "	"
23	3	3 Min.	1 "	24 "	"

Después de 6 meses a temperatura ambiente

<u>Peso específico</u> <u>g/cm³</u>	<u>Resistencia a la presión</u> <u>kp/cm²</u>	<u>Resistencia a la flexión</u> <u>kp/cm²</u>
2,12	295	69,2
2,11	330	87,2
1,98	140	32,4
2,11	355	195,6
2,03	437	77,8
2,09	465	84,0
2,10	473	16,4
2,14	497	90,2
1,98	295	54,0
1,87	553	112,6
1,88	333	70,4
1,89	68	19,8
1,84	438	149,8
1,83	451	166,1
1,84	443	136,2
1,98	592	167,3
1,97	475	132,9
2,00	218	39,3
1,94	150	20,1
2,10	315	68,6
2,04	225	8,4
1,87	143	12,4

Continuación Tabla 1:

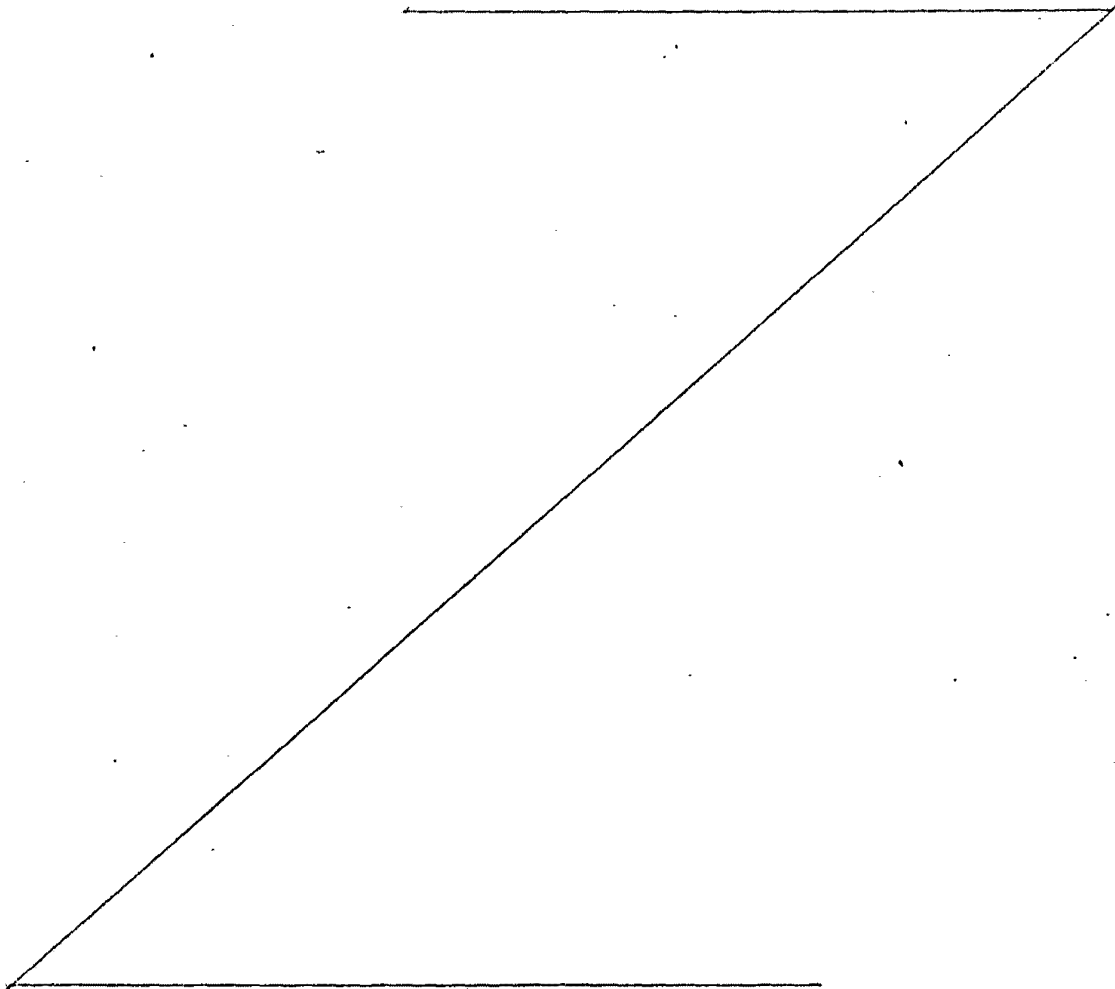
Ejemplos 2 - 50

Ejemplo Nº	Cemento		Arena		Agua
	clase	partes en peso	clase	partes en peso	partes en peso
24	Z 1	300	S 1	300	120
25	Z 1	300	S 1	300	120
26	Z 1	300	S 1	300	120
27	Z 1	300	S 1	300	120
28	Z 1	300	S 1	300	120
29	Z 1	300	S 1	300	120
30	Z 1	300	S 1	300	120
31	Z 1	300	S 1	300	120
32	Z 1	300	S 1	300	120
33	Z 1	300	S 1	300	120
34	Z 1	300	S 1	300	100
35	Z 1	300	S 1	300	100
36	Z 1	300	S 1	300	100
37	Z 1	300	S 1	300	100
38	Z 1	300	S 1	300	100
39	Z 1	70	S 1	440	100
40	Z 1	70	S 1	440	100
41	Z 2	70	S 1	440	100
42	Z 2	70	S 1	440	100
43	Z 2	70	S 1	440	100
44	Z 2	70	S 1	440	100
45	Z 2	300	S 1	300	100
46	Z 2	300	S 1	300	100
47	Z 2	300	S 1	300	100

Continuación Tabla 1:

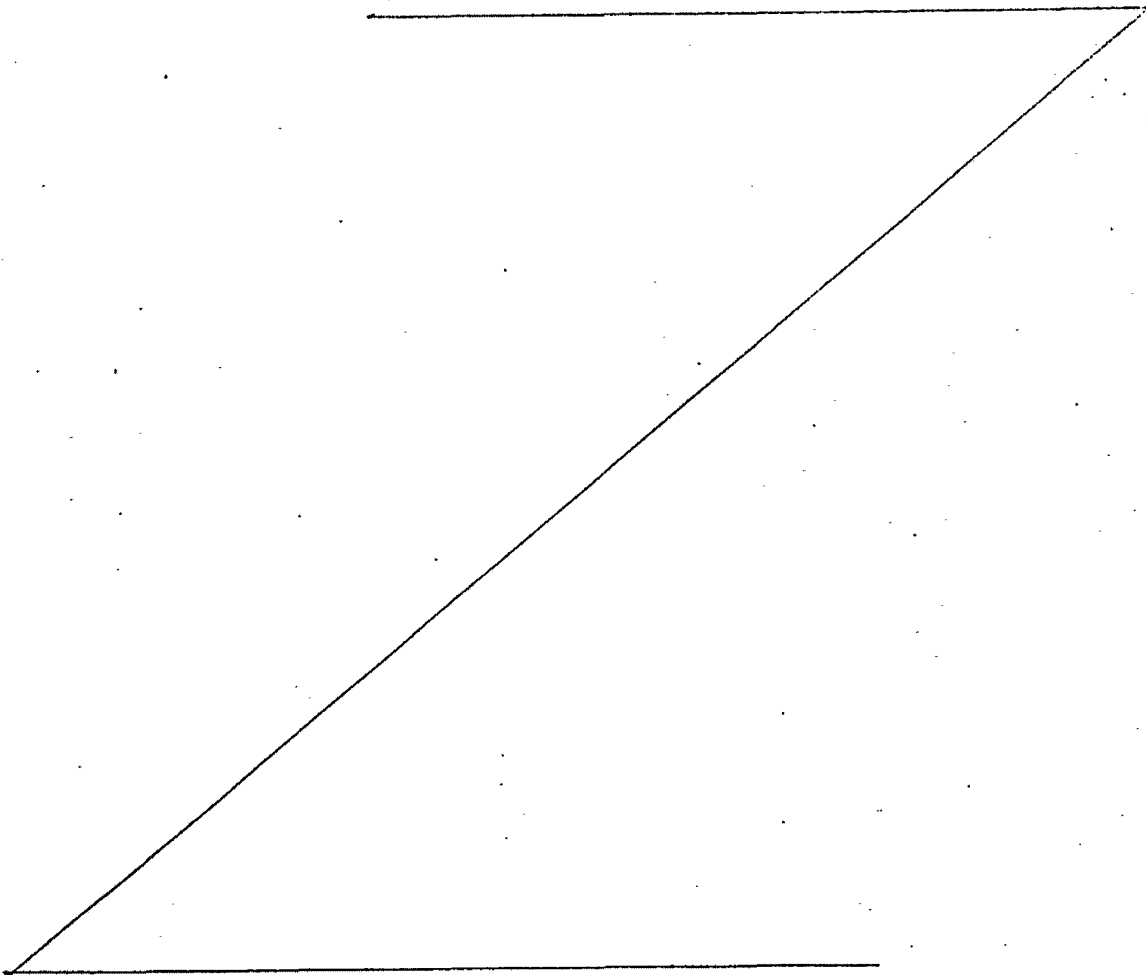
Ejemplos 2 - 50

Ejemplo Nº	Cemento		Arena		Agua
	clase	partes en peso	clase	partes en peso	partes en peso
48	Z 2	300	S 1	300	100
49	Z 2	300	S 1	300	100
50	Z 2	300	S 1	300	100
0 -	Z 1	70	S 1	440	100
0 -	Z 1	300	S 1	300	100



Poliisocianato		Aditivos				o b s e r v a c i o n e s
clase	partes en peso	clase	partes en peso	clase	partes en peso	
A 6	63	P 2	30	P 4	6	colable
A 6	32	P 2	30	P 4	6	"
A 6	6	P 2	30	P 4	6	"
A 7	63	-	-	-	-	"
A 7	32	-	-	-	-	"
A 7	6	-	-	-	-	"
A 8	63	P 2	30	P 4	6	"
A12	31	P 2	30	P 4	6	"
A13	6	P 2	30	P 4	1	"
A14	63	P 2	30	P 4	3	"
A 5	60	-	-	H 1	6	comprimible
A 5	60	-	-	H 2	3	"
A 5	60	-	-	H 2	6	"
A 5	60	-	-	H 1	3	"
A 5	60	-	-	H 1	30	colable
-	-	-	-	-	-	"
A 5	51	-	-	H 2	1	"
A17	51	-	-	H 2	1	"
A22	51	-	-	-	-	aplicable con espátula
A22	51	-	-	H 2	1	colable
A28	51	-	-	-	-	"
A24	60	P 2	30	se espuma		aplicable con espátula
A27	60	-	-	-	-	" "
A31	60	P 2	30	P 4	3	colable, se espuma

Poliisocianato		Aditivos				Observaciones
clase	partes en peso	clase	partes en peso	clase	partes en peso	
A28	60	P 3	30	P 4	3	colable, se espuma
A30	60	P 2	10	-	-	buena aplicación
A30	60	P 3	5	-	-	" "
-	-	-	-	-	-	" "
-	-	-	-	-	-	" "

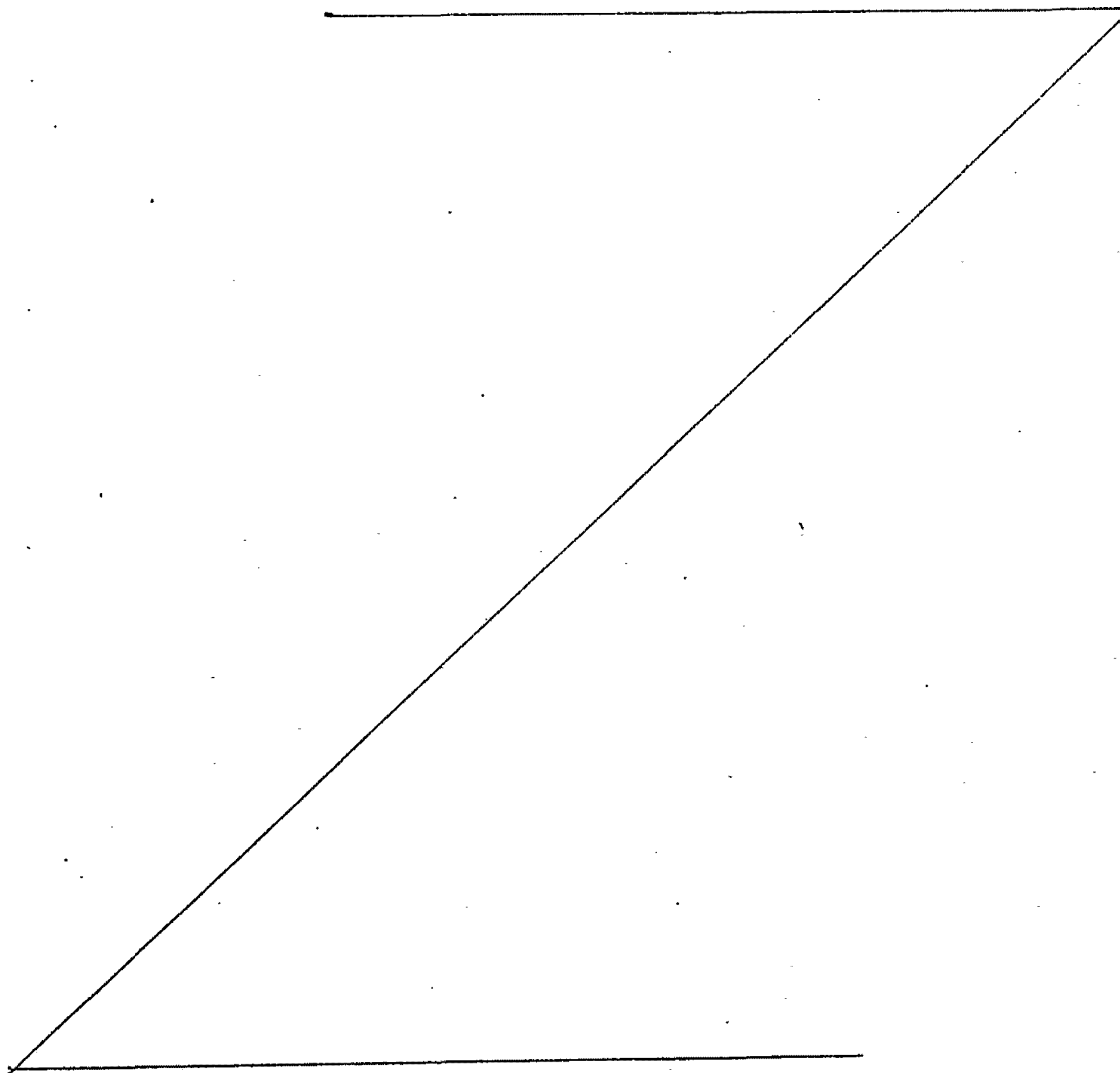


Continuación Tabla 1:

Ejemplos 2 - 50

Ejemplo	t_M	t_V	t_E	t_B	Estructura
Nº	Min.				
24	3	3 Min.	10 Min.	2 horas	compacta
25	3	5 Min.	15 Min.	3 "	"
26	3	30 Min.	2 horas	24 "	"
27	3	1 Min.	5 Min.	1 "	"
28	3	15 Min.	30 Min.	3 "	"
29	3	30 Min.	3 horas	24 "	"
30	3	15 Min.	1 "	12 "	"
31	3	30 Min.	5 "	24 "	"
32	3	1 hora	10 "	2 días	"
33	3	3 Min.	10 Min.	2 horas	"
34	3	3 Min.	8 Min.	2 "	"
35	3	5 Min.	30 Min.	4 "	"
36	3	3 Min.	10 Min.	3 "	"
37	3	10 Min.	30 Min.	5 "	"
38	3	5 Min.	20 Min.	3 "	"
39	3	60 Min.	5 horas	23 "	"
40	3	3 Min.	10 Min.	2 "	"
41	3	10 Min.	30 Min.	4 "	"
42	3	5 Min.	10 Min.	2 "	porosa
43	3	15 Min.	2 horas	8 "	compacta
44	3	10 Min.	2 horas	6 "	"
45	3	2 Min.	5 Min.	10 Min.	porosa
46	3	15 Min.	30 Min.	6 horas	compacta
47	3	5 Min.	20 Min.	12 horas	porosa

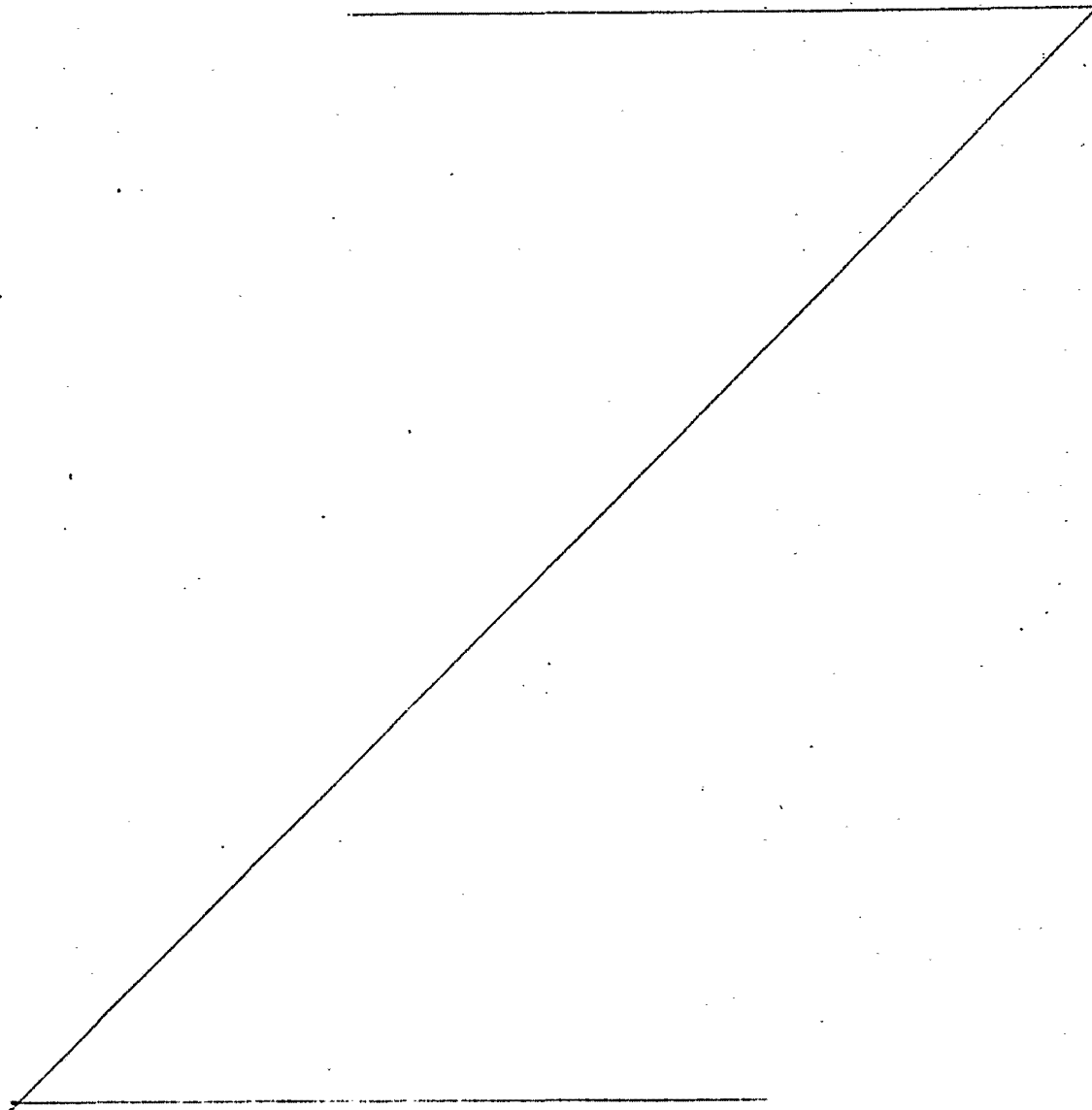
<u>Ejemplo</u> <u>Nº</u>	<u>t_M</u> <u>Min.</u>	<u>t_V</u>	<u>t_E</u>	<u>t_B</u>	<u>Estructura</u>
48	3	5 Min.	20 Min.	12 horas	porosa
49	3	3 Min.	15 Min.	4 "	compacta
50	3	5 Min.	20 Min.	6 "	"
0-	3	1 hora	6 horas	24 horas	"
0-	3	1 hora	6 horas	29 horas	"



Después de 6 meses a temperatura ambiente

<u>Peso específico</u> <u>g/cm³</u>	<u>Resistencia a la presión</u> <u>kp/cm²</u>	<u>Resistencia a la flexión</u> <u>kp/cm²</u>
1,74	99	29,0
1,77	26	11,2
1,86	105	36,7
1,85	114	29,9
1,90	10	4,7
1,93	38	16,8
ninguna solidez buena		
1,77	63	24,6
1,76	161	28,1
1,90	306	52,7
1,99	413	59,7
1,94	334	62,0
1,87	153	49,1
1,86	169	4,2
1,87	183	15,9
1,80	206	25,0
ninguna medición		
1,88	78	21,1
1,90	109	26,9
ninguna medición		
2,01	306	58,5
ninguna medición		

<u>Peso específico</u> <u>g/cm³</u>	<u>Resistencia a la presión</u> <u>kp/cm²</u>	<u>Resistencia a la flexión</u> <u>kp/cm²</u>
ninguna medición		
1,83	92	29,3
1,84	71	29,4
1,93	145	55,0



Ejemplo 51

Para demostrar en efecto hidrófobo que aporta al empleo simultáneo de poliisocianatos que contienen grupos iónicos en la fabricación de hormigón se prepararon según el ejemplo 1 los cuerpos de probeta A y B de las dimensiones 4 cm x 4 cm x 16 cm empleando las siguientes recetas:

A: 70 partes en peso de cemento PZ 350 F

440 partes en peso de arena de construcción según el ejemplo 1

100 partes en peso de agua

B: 70 partes en peso de cemento PZ 350 F

440 partes en peso de arena de construcción según el ejemplo 1

100 partes en peso de agua

51 partes en peso de poliisocianato A 5

Las probetas se dejaron endurecer durante 7 días a temperaturas ambiente y después se almacenaron a temperatura ambiente bajo agua determinándose la recepción de agua en g en el transcurso de otros 8 días.

Tiempo	Recepción de agua (en g)	Recepción de agua (en g)
	A	B
3 horas	31,9	6,9
5 "	32,0	7,4
24 "	33,2	8,3
48 "	34,4	10,5
72 "	34,8	12,8
8 días	35,6	19,6

La comprobación demuestra que al emplear al mismo tiempo el poliisocianato A 5 se obtiene un material de hormigón hidrofobizado.

5 Ejemplo 52

10 10 g de poliisocianato A 5 se emulsionan mediante un agitador rápido en 100 g de agua y con esta emulsión se tratan inmediatamente 30 g de fibras de vidrio (seda de vidrio cortado de 6 mm de longitud). La mezcla se apiló en un molde pequeño en una altura de 1 cm aproximadamente y el agua en exceso se extrajo por presión. El material húmedo se secó a continuación durante 4 horas a 120°C. Se obtuvo un material compuesto de fibras de vidrio-poliurea en forma de placas sólidas que es incombustible y es excelentemente adecuado para fines de aislamiento.

15 Ejemplo 53

20 35 g de fibras de amianto (Amianto de Canada < 2 mm) se introdujeron y agitaron en 200 g de agua y en la suspensión se introdujeron y mezclaron 5 g del poliisocianato A 24. La masa, apta para aplicación a espátula, es excelentemente adecuada para rellenar roturas de cables ya que se puede aplicar con facilidad, tiene una excelente estabilidad a la inflamación en caso de incendio y al tender cables nuevos se puede retirar con facilidad. El material compuesto de poliúrea-fibras de amianto se puede, a temperatura ambiente, moldear también después de varias horas, tiene después de secar (8 h/120°C) un peso específico en bruto de 0,2 g/cm³ y muestra una resistencia mecánica reducida.

30

Ejemplo 54

En 150 g de agua se mezclan consecutivamente 200 g de cemento Portland PZ 350 F y 10 g de poliisocianato A 5. En la mezcla líquida se incorporan 30 g de fibras de vidrio según el ejemplo 52 y la mezcla total se introduce en un molde pequeño en una altura de unos 2 cm.

Después de secar durante 2 días a temperatura ambiente se obtiene un material compuesto de cemento-fibras de vidrio-poliúrea duro como piedra. El tiempo de endurecimiento se puede acortar naturalmente mediante una temperatura de secado más alta; por ejemplo, a 120°C asciende sólo a 4 horas.

Ejemplo 55

120 g de poliisocianato A 55 y 100 g de un polioli (trialcohol de óxido polipropilénico iniciado con trimetilolpropano con un peso molecular medio de 450) se agitan durante 1 minuto entre sí y a continuación se introducen en la mezcla líquida 100 g de virutas de madera finísimas (contenido en agua 8 % en peso) y se mezcla bien (1 minuto),

La mezcla, apta para su aplicación a espátula, se introduce en un molde donde después de algunos minutos bajo calentamiento comienza a espumar y ha endurecido después de 2 horas. Se obtiene un material compuesto duro, poroso, conteniendo virutas y mostrando grupos uretano y úrea con un peso específico de 94 kg/m^3 y una resistencia a la presión de $1,6 \text{ kp/cm}^2$. Si el proceso de espumado y endurecimiento se efectúa a 120°C se obtiene un material compuesto de peso específico aún más reducido, esto es de 59 kg/m^3 .

Ejemplo 56

Según el ejemplo 55 se preparó un material compuesto correspondiente de 100 g de poliisocianato A 22, 50 g de poliol según el ejemplo 55 así como 70 g de virutas de madera finísimas (contenido en agua 8 % en peso). El proceso de espumación se inició inmediatamente después de la mezcla y había terminado a temperatura ambiente después de 5 minutos. El material compuesto duro, en forma espumada, conteniendo virutas de madera, tenía un peso específico de 40 kg/m³.

Ejemplo 57

50 g de poliisocianato y 50 g de poliol según el ejemplo 55 se agitaron durante unos 30 segundos y a continuación se mezcló con 100 g de virutas de madera finísima según el ejemplo 55 durante 3 minutos. La masa se esparció en un espesor de capa de 2 cm. 24 horas más tarde había solidificado la masa a un material libre de poros, duro como piedra de alta resistencia.

Ejemplo 58

100 g de poliisocianato A 5 se mezclaron con 20 g de poliol según el ejemplo 55 así como 20 g de agua durante 1 minuto. Con esta mezcla se mezclaron 13 g de copos de espuma blanda (peso específico 25 kg/m³, diámetro medio de los copos 5 - 10 mm), la mezcla se vertió en un molde y se comprimió a 2/3 su volumen original. La mezcla endureció bajo calentamiento en el plazo de 10 minutos. Se obtuvo un material compuesto en forma espumada, duro, relativamente homogéneo con un peso específico de 178 kg/m³. Resistencia

a la presión 6,7 kp/cm².

Ejemplo 59

5 150 g de poliisocianato A 5 } Componente I
 25 g de triclorofluormetano }
 200 g de una suspensión al 45 % } Componente II
 de óxido de calcio en agua }
 3 g de trietilamina

10 Los dos componentes se agitan íntimamente durante
15 minutos. 25 segundos después de comenzar la mezcla es-
puma la masa y ha endurecido después de 5 minutos. Se ob-
tiene un material espumado duro, de poros abiertos, de cé-
lulas finas con un peso específico de 360 que muestra una
alta resistencia a la presión.

15 Un resultado similar se obtiene si el componente iso-
cianato se agrega antes de mezclar a 50 g de cemento.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
vonstar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
25 tente presentada en la República Federal Alemana con el nú-
mero P 23 53611.4 de 30 de noviembre de 1973, acogiéndose
por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-
cia del referido invento y por lo que se solicita Patente
30 de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO

PARA LA OBTENCION DE MATERIALES COMPUESTOS DE POLIISOCIANATOS ; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de materiales compuestos de poliisocianatos, a base de:

- a) un poliisocianato orgánico
b) un material inorgánico y/u orgánico, en forma particulada o fibrosa así como
c) en caso dado, ulteriores agentes auxiliares y aditivos,
10 caracterizado porque como poliisocianato orgánico a) se emplea un poliisocianato que muestra grupos iónicos.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato que lleva grupos iónicos se emplea un producto de fosgenación de la condensación de anilina/formaldehído conteniendo grupos iónicos.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el poliisocianato orgánico a) muestra 2 - 200 miliequivalentes por 100 g de grupos iónicos.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque los materiales inorgánicos y/u orgánicos, particulados y/o en forma fibrosa tienen un diámetro de 1 μ a 100 mm, preferentemente de 0,01 mm a 20 mm.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean simultáneamente compuestos que muestran como mínimo un átomo de hidrógeno capaz de reacción con relación a isocianato.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto que lleva átomos de hidrógeno capaces de reaccionar con relación al isocianato es agua.

30 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6,

caracterizado porque se emplean simultáneamente materiales auxiliares tales como activadores y emulsionantes.

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque como componente b) se emplea una suspensión acuosa de aglutinantes hidráulicos inorgánicos empleando al mismo tiempo agentes propulsores.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como componente b) se emplean suspensiones de hidróxido de calcio.

10 10.- Procedimiento para la obtención de materiales compuestos de poliisocianatos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 69 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 29 NOV. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

LUIS ACEDO Y MUÑOZ
Firmado: L. Gasta Fernández

