

3
PATENTE DE INVENCION

ICI CASE No. 27143A-SPAIN

439.323

Cl. Int. No. 0714	CO8L
-------------------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES SOLIDAS, SIN
ESPUMAR, DE COPOLIMEROS DE UREA-URETANO CONTENIENDO SI-
LICE.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad in-
glesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimien-
to para preparar nuevas composiciones poliméricas y, más
particularmente, para preparar nuevas composiciones poliméri-
cas a base de productos derivados de poliisocianatos orgá-
nicos conteniendo cargas de sílice.

5.

Con anterioridad se ha propuesto en la patente británica nº 1.186.771 preparar materiales siliciosos por reacción de soluciones acuosas de silicatos de metal alcalino con poliisocianatos orgánicos, opcionalmente en presencia de polioles de bajo peso molecular. Sin embargo, este procedimiento proporciona materiales de propiedades relativamente pobres, es decir son frágiles y de baja resistencia. Este desventaja se describe en la patente británica nº 1.385.605 en donde la limitación de las composiciones de poliisocianato/silicato de metal alcalino se atribuye, al menos en parte, al hecho de no obtener una fina dispersión de los dos componentes. La memoria 1.385.605 propone el uso de prepolímeros ionoméricos para preparar emulsiones finas con soluciones acuosas de silicatos de metal alcalino que reaccionan entonces para dar materiales de buena resistencia y elasticidad.

Se ha encontrado que las composiciones poliméricas sin espumar del tipo anterior, es decir polímeros que contienen unidades poliurea derivadas de la reacción de agua y un poliisocianato y que incorporan una carga de sílice, se pueden obtener sin la necesidad de materiales especiales, tales como ionómeros, mediante el uso de compuestos reactivos con isocianatos, fácilmente disponibles, distintos a los polioles de bajo peso molecular, tales como polioles de peso molecular relativamente alto o alquitranes o betunes en combinación con el poliisocianato y solución de silicato de metal alcalino. Las composiciones polímeras de la presente invención tienen buenas propiedades mecánicas que pueden ser variadas en una amplia gama mediante elección del compuesto reactivo con isocianato.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar composiciones copoliméricas de urea

sin espumar, sólidas, que contienen sílice, que comprende formar una emulsión de aceite y agua en donde la fase de agua comprende una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y la fase de aceite comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y un poliol reactivo con isocianato orgánico de un peso molecular de al menos 400 ó un alquitrán o brea reactiva con isocianato, en donde la relación de grupos NCO a grupos reactivos con isocianato es superior a 1, ó el producto de reacción de un exceso de un poliisocianato orgánico con dicho poliol reactivo con isocianato orgánico, o alquitrán o brea, con lo cual la reacción tiene lugar entre los grupos NCO y agua en la interfase aceite/agua, evitándose el desprendimiento de dióxido de carbono por reacción con el silicato, con ulterior formación de sílice.

En el párrafo anterior, la fase aceite de la emulsión se define, en una de las posibilidades, como una mezcla de poliisocianato orgánico y un compuesto reactivo con isocianato orgánico de peso molecular 400 por lo menos o un alquitrán o brea reactiva con isocianato y, debe observarse que el término "mezcla" incluye tanto a las mezclas homogéneas como heterogéneas. De éste modo, la emulsión descrita puede tener una fase acuosa y una sola fase aceite o la fase aceite puede ser dos fases aceite mutuamente inmiscibles en el caso de que no sean mutuamente solubles el poliisocianato orgánico y el compuesto orgánico reactivo con isocianato.

La naturaleza de las emulsiones se describe más detalladamente más adelante.

Como poliisocianatos orgánicos, se pueden utilizar, por ejemplo diisocianatos alifáticos, tales como hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, 2,2,4- y 2,4,4-tri-

metilhexametilendiisocianatos, diisocianatos aromáticos tales como tolileno-2,4-diisocianato, tolileno-2,6-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3-metil-difenilmetano-4,4'-diisocianato, m- y p-fenilendiisocianato, clorofenileno-2:4-diisocianato, xililendiisocianato, haftaleno-1:5-diisocianato, difenil-4:4'-diisocianato, 4:4'-diisocianato-3:3'-dimetildifenilo y difeniléterdiisocianato y diisocianatos cicloalifáticos tales como dicitclohexilmetanodiisocianatos, metilciclohexilendiisocianatos y 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato. Como triisocianatos que pueden ser empleados, se mencionan los triisocianatos aromáticos tales como 2,4,6-triisocianatotolueno y triisocianatodifeniléter.

Se pueden emplear también dímeros de uretadieno y polímeros de isocianurato de diisocianatos, por ejemplo, tolileno-2,4-diisocianato, tolileno-2,6-diisocianato y mezclas de los mismos, y los biuret-poliisocianatos obtenidos por reacción de poliisocianatos con agua.

Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, incluyendo las mezclas obtenidas por fosgenación de las poliaminas mezcladas preparadas por reacción de fosmaldehído con aminas aromáticas, tales como anilina y orto-toluidina, bajo condiciones ácidas. Como ejemplo de ésta última mezcla de poliisocianatos, se cita la conocida como MDI en bruto, que se obtiene por fosgenación por las poliaminas mixtas preparadas por reacción de fosmaldehído con anilina, en presencia de ácido clorhídrico, y que consiste en difenilmetano-4,4'-diisocianato en mezcla con isómeros del mismo y con polifenol-poliisocianatos con puentes metileno que contienen más de dos grupos isocianato.

Es preferible usar difenilmetanodiisocianato esen-

cialmente puro, particularmente el isómero 4,4', cuando se requieren productos elastoméricos.

En el caso de que se requieran productos rígidos, es preferible usar MDI en bruto.

5 En el proceso de la invención se puede emplear cualquier poliol reactivo con isocianato cuyo peso molecular sea de por lo menos 400 ó cualquier alquitrán o betún reactivo con isocianato, a condición de que, sea cual sea la forma en que se utilice, es decir por sí mismo o después de la reac-
10 ción con el poliisocianato, se deberá traducir en una emulsión fina satisfactoriamente estable con la solución de silicato. En general, esto significa que los compuestos reactivos con isocianato antes citados deberán tener una baja solubilidad en agua y un caracter hidrofóbico, Esta necesidad
15 es frecuentemente un poco menos exigente cuando el poliol se hace reaccionar con poliisocianato en exceso antes de la emulsificación, en este caso también se prefiere en general que tenga un caracter hidrofóbico.

20 Una versión preferida de la presente invención utiliza polioles orgánicos reactivos con isocianato cuyo peso molecular es al menos 400. Así, y según esta versión preferida, se proporciona un procedimiento para preparar composiciones copoliméricas de urea-uretano, sin extimar, sólidas, que contienen sílice, que comprende formar una emulsión de aceite y
25 agua en donde la fase de agua comprende una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y la fase de aceite comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y un poliol orgánico reactivo con isocianato cuyo peso molecular es de por lo menos 400, en donde la relación NCO:OH es superior a
30 1, o el producto de reacción de un exceso de un poliisociana-

to orgánico con dicho poliol orgánico, con lo que la reacción tiene lugar entre los grupos NCO y agua en la interfase aceite/agua, y se evita el desprendimiento de dióxido de carbono por reacción con el silicato, con la formación consecuente de sílice.

5

La naturaleza del poliol determina el carácter de las composiciones poliméricas resultantes según las relaciones bien conocidas en la técnica de los poliuretanos, por ejemplo polioles lineales de alto peso molecular proporcionan normalmente productos elastómeros y los polioles ramificados de peso molecular más bajo proporcionan productos rígidos.

10

Como ejemplos de polioles útiles en la presente invención, se pueden mencionar los poliésteres y poliésteramidas, tales como los obtenidos por métodos conocidos a partir de ácidos carboxílicos, glicoles y, según sea necesario, menores proporciones de diaminas aminoalcoholes. Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen los ácidos succínico, glutárico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico, y mezclas de éstos. Ejemplos de alcoholes dihidricos incluyen etilenglicol, 1:2-propilenglicol, 1:3-butilenglicol, 2:3-butilenglicol, dietilenglicol, tetrametilenglicol, pentametilenglicol, hexametilenglicol, dexametilenglicol y 2:2-dimetiltrimetilenglicol. Diaminas o aminoalcoholes adecuados incluyen hexametilendiamina, etilendiamina, monoetanolamina y fenilendiaminas. Si se desea, se pueden usar mezclas de poliésteres y poliésteramidas.

15

20

25

También se pueden emplear pequeñas proporciones de alcoholes polihídricos tales como glicerol o trimetilolpropano, en cuyo caso se obtienen poliésteres y poliésteramidas ramificados.

30

Los poliésteres preferidos para utilizarse en el proceso de esta invención son aquellos cuyo peso molecular es de 1000 a 2000 en particular poli(adipato de etileno), poli(adipato de etileno/propileno), poli(adipato de tetrametileno) y poli(adipato de etileno/tetrametileno).

Como ejemplos de polioles útiles en la presente invención, se pueden mencionar también los poliéteres tales como los polímeros y copolímeros de óxidos cíclicos, por ejemplo óxido de 1,2-alquileo, tales como óxidos de etileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de 2,3-butileno, oxidociclobutano y oxidociclobutanos sustituidos y tetrahidrofurano. También se pueden mencionar los poliéteres obtenidos por polimerización de un óxido de alquileo en presencia de un catalizador básico y agua, polioles tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina o aminas tales como anilina, tolilendiamina, condensados de anilina/formaldehído tales como aquellos usados como precursores de MDI puro y etilendiamina. Debe apreciarse que los poliéteres pueden ser lineales, es decir polieterdioles, o ramificados, es decir polietertrioles, tetroles, etc., dependiendo de la funcionalidad del poliol o amina usados para la reacción con el óxido de alquileo.

Los poliéteres útiles en el proceso de la invención normalmente no tienen una gran parte, si es que la tienen, de su estructura dotada de unidades derivadas de óxido de etileno, puesto que tales unidades contienen un carácter hidroquímico generalmente indeseable al poliéter.

Los poliéteres preferidos se derivan de óxido de alquileo que tienen 3 ó más átomos de carbono por molécula.

En especial se prefieren los poliéteres derivados de óxido de 1,2-propileno o de tetrahidrofurano.

5 Los polipropileno poliéter glicoles de peso molecular 400-2000 son una clase particularmente preferida de poliéteres, prefiriéndose en especial los de peso molecular 1000.

Otra clase preferida de poliéterdioles son los poli(tetrahidrofurano) de peso molecular 1000-2000.

10 Otra clase particularmente preferida de poliéteres son los ramificados y obtenidos a partir de óxido de 1,2-propileno. En especial se prefieren los polipropileno poliéter trioles con pesos moleculares de 400-3000. Dichos trioles se obtienen a partir de la polimerización alcalina de óxido de propileno en presencia de glicerol, trimetilolpropano, tri-etanolamina y hexanotrioles.

15 Otro polioliol preferido es el aceite de ricino.

Otra clase de polioliol preferidos son los polibutadienos hidroxilados, por ejemplo los productos de polimerización por radicales libres o aniónica de butadieno, bajo condiciones tales que se introduzca una pluralidad de grupos hidroxilo en la molécula polimérica. En particular es preferible que tales productos tengan pesos moleculares de 400-4000, especialmente 2000 a 3000.

25 Otros polioliol que pueden ser empleados en el proceso de la presente invención incluyen resinas epoxi que contienen también grupos reactivos con isocianato, por ejemplo los productos que contienen grupos hidroxilo obtenidos por reacción entre difenilolmetano y epiclorhidrina; resinas alquídicas modificadas con aceites secantes o no secantes, aceite de ricino hidrogenado y los productos de reacción de aceite de ricino, aceite de ricino hidrogenado y mezclas del mismo con una resina

30

dura, definida como un rosinato de un metal seleccionado del Grupo IIA de la Tabla Periódica o un producto de condensación de rosina con

- (i) al menos un alcohol polihídrico
- o (ii) al menos un alcohol polihídrico y al menos una resina resólica de fenol/formaldehído opcionalmente sustituida,
- o (iii) al menos un alcohol polihídrico y al menos un ácido dicarboxílico α, β -insaturado o un anhídrido del mismo.

Otra versión preferida de la presente invención utiliza un alquitrán o brea reactiva con isocianato. Por lo tanto, de acuerdo con esta versión preferida, se proporciona un procedimiento para preparar composiciones copoliméricas de urea, sin espumar, sólidas, que contienen sílice, que comprende formar una emulsión de aceite y agua en donde la fase de agua comprende una solución acuosa de un silicato de metal alcalino y la fase de aceite comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y un alquitrán o betún reactivo con isocianato, y en donde la relación de NCO a grupos reactivos con isocianatos es superior a 1, o el producto de reacción de un exceso de un poliisocianato orgánico con dicho alquitrán o betún, con lo cual la reacción tiene lugar entre los grupos NCO y el agua en la interfase aceite/agua, y se evita el desprendimiento de dióxido de carbono por reacción con el silicato, con la formación consecuente de sílice.

Alquitranes y betunes que contienen grupos reactivos con isocianato, adecuados para utilizarse en el proceso de esta invención, se definen y describen detalladamente en la Patente británica No. 1.038.009. Particularmente valiosos para

utilizarse en el proceso de esta invención, son los alquitranes resultantes de la destilación destructiva de carbón, es decir alquitrán de carbón, y en especial son valiosos los betunes formados cuando estos alquitranes se destilan por sí mismos, es decir, betún de alquitrán de carbón.

Los productos del proceso de la presente invención que incorporan alquitranes y betúnes, están asociados con una resistencia al agua, organismos productores de póbredumbre y bichos, especialmente buena. Igualmente, muestran con frecuencia ventajas de un costo relativamente bajo.

En la versión preferida anterior, se utiliza un alquitrán o betún reactivo con isocianato, puede incorporarse también opcionalmente en la composición, en cualquier etapa, un poliol reactivo con isocianato de peso molecular de como mínimo 400, en el cual están presentes grupos isocianato que reaccionan con dicho poliol. Por ejemplo, el poliol puede ser premezclado con el alquitrán o betún. Alternativamente, tanto el poliol reactivo con isocianato como el alquitrán o betún reactivo con isocianato, se pueden añadir por separado a la solución de silicato y poliisocianato en cualquier etapa durante la formación de la emulsión. Puede ser conveniente hacer reaccionar el alquitrán o betún o el poliol con poliisocianato en exceso antes de su incorporación en una emulsión de solución de silicato y el otro componente elegido entre alquitrán o betún o poliol. Asimismo, ambos se pueden hacer reaccionar con poliisocianato en exceso antes de la emulsificación con la solución de silicato. Cuando el proceso especifica un exceso de poliisocianato, debe entenderse que se quiere dar a entender un exceso sobre la cantidad necesaria para reaccionar tanto con el poliol como con el alquitrán o

betún.

5 Cualquiera de los polioles de peso molecular de como mínimo 400, antes mencionados, se puede utilizar en el proceso anterior a condición de que sea o llegue a ser durante el proceso compatible con el alquitrán o betún. En general, los polioles son más propensos a producir sistemas compatibles con el alquitrán o betún si se hacen reaccionar primero con poliisocianato en exceso.

10 Las composiciones producidas por el proceso de la presente invención pueden contener también otras cargas, por ejemplo, talco, arcilla caolínica, baritas, asbestina, mica, estearato de zinc, polvo de pizarra, arena de madera, serrín, vermiculita, virutas de madera, fibra de vidrio, cenizas volantes, arcilla expandida, marmol y otras arenas, piedras,
15 o rocas natural o artificialmente coloreadas, pigmentos inorgánicos tales como óxido de hierro rojo, dióxido de titanio y pigmentos de cromo, pigmentos orgánicos tales como pigmentos azóicos y pigmentos basados en ftalocianina, y polímeros orgánicos sintéticos que pueden ser polímeros o copolímeros termoplásticos o termoendurecibles, por ejemplo polímeros de
20 nylon, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de polivinilo/acetato de polivinilo, polímeros de urea/formaldehído, polímeros y copolímeros acetálicos, polímeros y copolímeros acrílicos, terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, policarbonatos, tereftalatos de polietileno, poliestirenos, poliuretanos, polietilenos y polipropilenos. Estos polímeros pueden estar sin pigmentar o pigmentados en masa y se pueden incorporar en la composición en forma de polvos, grumos, virutas,
25 fibras, escamas, tintas o películas.
30

Cualquiera de los componentes usados para formar la emulsión en el proceso de la presente invención puede contener también un catalizador conocido por catalizar la reacción entre grupos isocianato y grupos hidroxilo. Entre tales catalizadores se encuentran los compuestos organometálicos, sales metálicas y aminas terciarias, siendo ejemplos específicos de los mismos el dilaurato de dibutilestano, titanito de tetrabutilo, octoato de zinc, naftenato de zinc, octoato estannoso, cloruro estánnico, cloruro férrico, octoato de plomo, oleato potásico, 2-etilhexoato de cobalto, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilbencilamina, N-etilmorfolina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, 4-dimetilaminopiridina, trietanolaminas oxipropiladas, β -dietilaminoetanol y N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxiopropil)etilendiamina.

Los silicatos de metal alcalino usados son con preferencia los silicatos de potasio e incluso más preferiblemente los de sodio. Los mismos se pueden representar por la fórmula $Me_2O \cdot xSiO_2$ en donde Me es el metal alcalino y x es la proporción molar de SiO_2 a Me_2O . En el caso de silicato potásico, x varía preferiblemente entre 1,43 y 2,48 y, en el caso del silicato sódico, se prefieren los valores de x de 1,6 a 3,3. La solución usada puede contener de 1 a 99 % en peso de silicato de metal alcalino, preferiblemente 35-60 % para el sodio, 27-52 % para el potasio. Si se desea, la solución de silicato de metal alcalino usada puede formarse in situ, por ejemplo añadiendo un polvo de silicato de metal alcalino soluble y agua a un poliol con agitación, con lo cual el silicato se disuelve en el agua antes, durante o después de su emulsificación en el poliol.

La proporción del peso combinado de poliisocianato

más poliol o alquitrán o betún puede variar ampliamente. Normalmente no será inferior al 25 % y puede ser tan elevada como del 95 %, por ejemplo cuando se forman productos elastoméricos a partir de polioles de peso molecular elevado, tales como dioles de peso molecular 10.000.

5

El mezclado de los componentes para producir la emulsión, se puede efectuar por métodos conocidos en la técnica. El grado de mezclado necesario para producir una emulsión fina, variará con la naturaleza de los componentes. En ciertos casos, es suficiente una simple agitación pero en otros puede ser necesario un mezclado de elevado esfuerzo cortante a elevada densidad. La adición de agentes emulsio-

10

en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, puede ser beneficiosa pero raras veces es necesaria.

15

El examen microscópico de las emulsiones formadas en el proceso de la presente invención, indica que con frecuencia son del tipo de agua en aceite y frecuentemente son de un carácter terciario, es decir son del tipo de aceite en agua en aceite.

20

En caso que el poliisocianato y poliol o alquitrán o betún no hayan sido hechos reaccionar antes de la emulsificación, frecuentemente es preferible preparar la emulsión en dos etapas, por ejemplo se prefiere en particular el hecho de que la solución de silicato y poliol o alquitrán o betún se emulsifiquen en una primera etapa y se añada el poliisocianato en una segunda etapa. La ausencia de productos químicos mutuamente reactivos en la emulsión de la primera etapa permite el almacenamiento o preparación de esta en masa, en caso deseado.

25

30

Si se efectúa en orden inverso, es decir en primer lugar la emulsión de la solución de silicato y poliisocianato, es necesario asegurar que el polirol o alquitrán o betún se añada antes de que la reacción agua/isocianato haya pro-
cedido hasta un grado indebidamente grande, con lo cual quedan
sin reaccionar grupos NCO insuficiente con el polirol o alquitrán o betún.

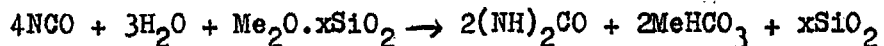
Quando se añade en la segunda etapa del proceso bi-etápico el poliisocianato puede no ser soluble, inicialmente como mínimo, en el polirol o alquitrán o betún. Naturalmente, el poliisocianato no es soluble en la solución de silicato puesto que se forma una emulsión de fases múltiples. Normalmente toma la forma de una fase continua que consiste en polirol o alquitrán o betún que tiene dos fases dispersadas, especialmente solución de silicato y poliisocianato. El curso normal en tales casos consiste en que la reacción del poliisocianato con el polirol o alquitrán o betún, tiene lugar en su interfase, realzando los productos de esta reacción la solubilidad mutua del restante poliisocianato y polirol o alquitrán o betún resultando, en su formación, una fase homogénea. El agua de la solución de silicato reacciona entonces en su interfase con esta fase simple que contiene polirol o alquitrán o betún y poliisocianato y sus productos de reacción.

Los productos de reacción de polioles o alquitranes o betunes con poliisocianato en exceso que pueden utilizarse en el proceso de la presente invención, se pueden preparar por medios convencionales. Tales productos de reacción son bien conocidos en la técnica de los poliuretanos bajo el nombre de prepolímeros. Las técnicas conocidas para evitar la gelación prematura, por ejemplo la adición de materiales

acídicos y la selección de proporciones de reactantes ramificados, son aplicables a la presente invención.

La reacción del poliisocianato y agua en la solución de silicato, se traduce en la formación de dióxido de carbono el cual interactúa a su vez con el silicato formando sílice. Para asegurar la formación de composiciones sin espumar, sólidas, puede estar presente una cantidad suficiente de silicato de metal alcalino para reaccionar con la mayoría, preferiblemente la totalidad, del dióxido de carbono liberado y, en la práctica, es conveniente normalmente disponer de un exceso de silicato de metal alcalino.

La cantidad y concentración de solución de silicato utilizada deberán ser tales que se asegure una cantidad suficiente de agua para reaccionar con todos los grupos isocianato no utilizados en la reacción con el poliol o alquitrán o betún. Normalmente, es deseable disponer de un exceso de agua pero éste se puede proporcionar por proporciones en peso relativamente pequeñas de agua, debido al bajo peso equivalente de agua en la reacción con isocianato. El agua y el silicato deberán estar presentes en cantidades suficientes para satisfacer al menos la ecuación:



La formación de las composiciones copoliméricas sin espumas, sólidas, que contienen sílice, por el procedimiento de la presente invención, tiene lugar frecuentemente a temperatura ambiente después de la emulsificación de los componentes, pero se puede utilizar calentamiento para acelerar la reacción.

Las composiciones formadas por el proceso de la presente invención pueden tener la forma de artículos moldeados.

5 dos, por ejemplo colando los componentes emulsionados, mientras están aún fluidos, en un molde en donde se curan opcionalmente bajo presión. Se pueden emplear como aglutinantes en materiales compuestos fibrosos, por ejemplo impregnando esterillas de fibras tejidas o no, con los componentes emulsionados. Fibras adecuadas incluyen las de algodón, yute, vidrio o carbón. Tales materiales compuestos pueden tener diversas formas, por ejemplo láminas o tubos útiles en la construcción de edificios. Las composiciones de la presente invención
10 pueden usarse también en una amplia variedad de aplicaciones de revestimientos, por ejemplo se pueden usar para proporcionar recubrimientos de suelos o tejados, recubrimientos de tubos y acabados protectores y decorativos en una amplia gama de sustratos, por ejemplo madera, metal u hormigón. Las composiciones más flexibles son útiles como sellantes, por ejemplo de juntas en edificios. Los revestimientos se pueden
15 aplicar por cualquier método conocido, por ejemplo a brocha o pulverización.

20 El nuevo procedimiento ofrece ventajas con respecto al modo usual de incorporar una carga de sílice en composiciones poliméricas basadas en productos de condensación orgánicos de poliisocianatos, ya que:

- 25 (a) La carga de sílice se produce en forma coloidal "in situ". Esto elimina cualquier problema de mezclado mecánico y bombeo asociado frecuentemente con la adición de cargas síliceas directamente al precursor polimérico, por ejemplo, tixotropía, sedimentación, etc.).
- 30 (b) En polímeros de poliuretano cargados, sólidos, la carga añadida debe secarse totalmente para evitar "la gasificación" debido a la generación de dióxido de carbono. El

nuevo procedimiento elimina totalmente este problema.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso.

EJEMPLO 1

Se forma una emulsión agitando conjuntamente 100 partes de la resina obtenida como abajo se describe y 100 partes de una solución acuosa al 65 % de silicato sódico. A esta emulsión se añaden 100 partes de un difenilmetanodisocianato "en bruto" que tiene un valor NCO de 30,0 y la mezcla se agita para proporcionar una emulsión. Esta endurece para proporcionar un sólido sin espumar, duro, en 4 horas.

La resina usada en este ejemplo se puede obtener como sigue:

Rosina natural (colofonia), glicerol y una resina resólica (obtenida por la condensación de 1 mol de difenilpropano con unos 4 moles de formaldehído, bajo condiciones alcalinas acuosas) en las proporciones de 8,2:1,1:1 en peso, se calientan conjuntamente a una temperatura de unos 275°C en una atmósfera inerte, hasta que el índice de acidez del producto es inferior a 20 mg KOH/g.

Se calientan entonces conjuntamente, a unos 240°C durante 45 minutos, 4 partes de aceite de ricino y 1 parte de este producto.

EJEMPLO 2

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 excepto que antes de la adición del poliisocianato, se añaden 50 g de un caucho para banda de rodadura de cubiertas de coche, granulado, a 3,17 mm.

Se produce un compuesto duro, ligeramente flexible.

EJEMPLO 3

Se mezclan conjuntamente, para dar una emulsión, 30 partes del producto de reacción de etilenglicol oxipropilado de peso molecular 1000 y el poliisocianato usado en el ejemplo 1, en una relación NCO:OH de 10:1, 50 partes de silicato sódico acuoso al 65 % y 20 partes de alquitrán de carbón (viscosidad, 25 poises aproximadamente a 25°C). La mezcla tiene una vida de trabajo de unos 10 minutos y endurece para formar un sólido sin espumar, tenaz, ligeramente flexible, en 4 horas.

EJEMPLO 4

50 partes de cada polibutadieno polioliol, terminado en hidroxilo, de peso molecular 2650, silicato sódico acuoso al 65 % y poliisocianato usado en el ejemplo 1, se mezclan conjuntamente, se vierte en moldes de metacrilato de polimetilo engrasados, de 100 mm x 50 mm x 13 mm y se deja curar. Se obtiene, tras el curado durante 8 horas, un producto elastomérico, tenaz.

EJEMPLO 5

Se repite el proceso del ejemplo 4 excepto que el polibutadieno polioliol se reemplaza por 50 partes de un polímero de estireno-butadieno terminado en hidroxilo de peso molecular 3500. Tras el curado durante 8 horas, se obtiene un producto elastomérico tenaz.

EJEMPLO 6

Se mezclan conjuntamente, para dar una emulsión, 50 partes de un polibutadieno polioliol terminado en hidroxilo (peso molecular, 2.650) y 50 partes de una solución de silicato sódico al 65 %. A esta emulsión se añade:

400 partes Garside 21 Sand

200 partes Flintag Grade 3

200 partes Flintag Grade 4

y el conjunto se agita hasta conseguir un estado homogéneo.

5 A esta mezcla se añaden 50 partes del poliisocianato usado en el ejemplo 1 y el conjunto se agita hasta la uniformidad.

10 La mezcla preparada se vierte en moldes de acero dulce, engrasado, de 76,2 mm x 76,2 x 76,2 mm, y se deja curar durante 7 días, tras lo cual se mide la resistencia a la compresión de cada cubo de ensayo.

Bajo la compresión, los cubos se comportan elásticamente y tienen una resistencia a la compresión final de 154 kg/cm².

15 EJEMPLO 7

50 partes del producto de reacción de etilenglicol-oxipropilado y poliisocianato, usado en el ejemplo 3, 10 partes de ftalato de butilbencilo y una parte de "Silcolapse 430" (un agente de flujo de polimetilsiloxano), se mezclan conjuntamente y se añaden 40 partes de una solución al 40 % de silicato sódico, mientras se somete la mezcla a una agitación rápida. La emulsión resultante permanece vertible durante 25-30 minutos. Las láminas coladas a partir de ésta emulsión en moldes "Perspex" pudieron desmoldearse en 3 horas y tenían las siguientes propiedades después de 7 días a temperatura ambiente:

20 Resistencia a la tracción	154 kg/cm ²
Alargamiento	13 %
Resistencia a la flexión	93,80 kg/cm ²
30 Módulo de flexión	0,56 x 10 ⁴ kg/cm ²

Resistencia a la compresión 735-812 kg/cm²

EJEMPLO 8

Una emulsión preparada como en el ejemplo 7, se mezcla con 5 partes de fibras de vidrio de 12 mm y se moldea en la forma descrita en dicho ejemplo. El compuesto resultante tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la tracción 245 kg/cm²
Alargamiento 12 %
Resistencia a la flexión 420 kg/cm²
Módulo de flexión 0,28 x 10⁵ kg/cm²
Resistencia a la compresión 700 kg/cm²

Los artículos de moldeo de éste ejemplo y del anterior, no mantendrán la combustión en ausencia de una llama exterior o de otra fuente de calor.

EJEMPLO 9

Se mezclan 100 partes del producto de reacción de poli(tetrahidrofurano), peso molecular 2000 y difenilmetanodiisocianato puro en una relación NCO:OH de 3:1 (valor NCO = 6,21 %), con 11,3 partes de una solución al 40 % de silicato sódico, para proporcionar una emulsión cremosa.

La emulsión se cura en un molde de compresión a 140 kg/cm²/110°C durante 3 horas, para dar láminas de 2 mm que tienen buenas propiedades elastoméricas, es decir buena resistencia a la tracción y al desgarre y un alargamiento superior al 300 %.

EJEMPLO 10

100 partes del producto de reacción de poli(tetrahidrofurano), peso molecular 1.000, y difenilmetanodiisocianato puro en una relación NCO:OH de 2,5:1 (valor NCO = 7,8 %)

y 14,2 partes de solución al 40 % de silicato sódico, se emulsionan y curan como en el ejemplo 9, para proporcionar un elastómero similar.

EJEMPLO 11

5 60 partes de glicerol oxipropilado de peso molecular 3.000 y 30 partes de silicato sódico en polvo (que tiene la siguiente composición aproximada: 85 % de Na_2SiO_3 15 % de agua), se agitan conjuntamente mientras se añaden gradualmente 25 partes de agua, continuándose la agitación hasta la
10 disolución del silicato sódico.

Se añaden con agitación 50 partes del poliisocianato en bruto usado en el ejemplo 1. La emulsión resultante permanece colable durante un minuto y cura rápidamente para proporcionar un producto tenaz sin espumar.

EJEMPLO 12

15 Se emulsionan mediante agitación rápida, 50 partes de Epikote 828 (un condensado de difenilolpropano/epiclorhidrina, disponible en el comercio) y 50 partes de solución de silicato sódico disponible en el comercio. Se añaden, con agitación
20 50 partes del poliisocianato en bruto usado en el ejemplo 1 y la emulsión resultante se vierte en moldes "Perspex", en donde se cura a temperatura ambiente para formar un sólido duro similar al cristal.

EJEMPLO 13

25 Se emulsionan mediante agitación 50 partes del producto de reacción de difenilmetanodiisocianato puro con una mezcla 4:1 de polipropilenglico, peso molecular 1.000, y glicerol oxipropilado, peso molecular 1.500, con una relación NCO:OH de 2,4:1 (valor NCO 7,3 %) y 30 partes de una
30 solución de silicato sódico al 40 %, tras lo cual se introduce

el conjunto en moldes. La composición cura a temperatura ambiente para formar un elastómero blando (dureza 50^o Shore A) adecuado para utilizarse como sellante de juntas.

EJEMPLO 14

5 Se emulsiona por agitación, 50 partes del producto de reacción de polipropilenglicol de peso molecular 1.000 y difenilmetanodiisocianato puro en una relación NCO:OH de 4:1 (valor NCO = 12,6 %) y 40 partes de solución de silicato sódico al 40 %, y el conjunto se vierte sobre una lámina de polietileno en donde cura a temperatura ambiente para formar una película flexible y tenaz.

EJEMPLO 15

15 Se repite el ejemplo 7 sustituyendo el producto de reacción de etilenglicol oxipropilado y difenilmetanodiisocianato en bruto por un producto similar obtenido a partir de gliceroloxipropilado de peso molecular 1.000 y difenilmetanodiisocianato en bruto, para dar un producto curado que tiene las siguientes propiedades:

20 Resistencia a la tracción	168 kg/cm ²
Alargamiento	7 %
Resistencia a la flexión	280 kg/cm ²
Módulo de flexión	0,20 x 10 ⁵ kg/cm ²
Resistencia a la compresión	700 kg/cm ²

EJEMPLOS 16-18

25 Se preparan emulsiones similares a las de los ejemplos 9, 10 y 11, pero en todos los casos se incrementa la cantidad de solución de silicato sódico a 40 partes. Las emulsiones resultantes se curan en un molde de compresión de tipo lámina de 2 mm, bajo 140 kg/cm², a temperatura ambiente, durante 3 horas. Después de 7 días a temperatura am-

biente, las láminas moldeadas tienen las siguientes propiedades:

	<u>Ejemplo 16</u>	<u>Ejemplo 17</u>	<u>Ejemplo 18</u>
Prepolímeros del ejemplo	9	10	11
5 Resistencia a la tracción MN/m ²	10,3	14,0	20,8
Alargamiento a la rotura %	440	400	510
Módulo - 100 %	4,5	7,2	8,8
200 %	5,4	8,8	10,0
300 %	6,8	10,8	12,0
10 Resistencia al desgarre Trouser KN/m ²	10,0	17,0	20,0
Dureza SBS	90	95	95

EJEMPLO 19

15 Se prepara una emulsión similar a la del ejemplo 9, pero utilizando 20 partes de solución de silicato sódico en lugar de las 11,3 partes usadas en dicho ejemplo.

20 La emulsión se vierte en un molde de compresión de lámina de 2 mm y se cura bajo 140 kg/cm² durante 3 horas a 110°C.

La lámina curada tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la tracción	21,8 MN/m ²
Alargamiento a la rotura %	640
Modulos - 100 %	5,4
25 200 %	6,8
300 %	8,6
Resistencia al desgarre Trouser	19,8 KN/m ²
Dureza SBS	90

EJEMPLO 20

30 Se hacen reaccionar conjuntamente 2.000 partes de polipropilenglicol de peso molecular 2.000 y 522 partes de toluenodisocianato(2,4- y 2,6- mezclados en proporciones

80/20), para dar un prepolímero cuyo contenido NCO es de 6,68 %.

5 Se mezclan 50 partes de este prepolímero con 20 partes de una solución de silicato sódico como la usada en el ejemplo 7, mediante agitación rápida. La emulsión resultante, que tiene una pot-life de 40 minutos, se cuele en un molde de polietileno de poca profundidad y se deja curar a temperatura ambiente durante 24 horas.

10 Se produce un material compuesto sólido, elastomérico, que no tiene trazas de espumado.

EJEMPLO 21

15 Se hacen reaccionar conjuntamente 50 partes de polibutadieno poliol de índice OH 46,6 mg KOH/g, (R-45HT ex Atlantic Richfield), y 30 partes de diisocianato de isoforona, en presencia de 0,5 partes de dilaurato de dibutil-estaño durante 48 horas.

20 Se añaden 50 partes del prepolímero resultante a 50 partes de una solución de silicato sódico, como se ha empleado en el ejemplo 1, con buena agitación. La emulsión resultante se cuele en un molde y se cura a temperatura ambiente durante 2 semanas. Se obtiene un material compuesto, sólido, elastomérico, que no tiene trazas de espumado.

EJEMPLO 22

25 Se repite el ejemplo 7, pero usando 40 partes de silicato potásico de calidad 120 ex J. Crossfields Ltd., en lugar del silicato sódico. La emulsión resultante es vertible durante 10 minutos y tiene una exoterma superior a la de silicato sódico correspondiente del ejemplo 7. Las láminas coladas a partir de la mezcla, pudieron desmoldearse en una hora y tenían propiedades similares a los materiales

30

compuestos del ejemplo 7.

EJEMPLO 23

Empleando agitación rápida, se mezclan 100 partes de un alquitrán de carbón líquido (Orgol Tar No. 1 ex British Steel Corporation) y 80 partes de una solución de silicato sódico como la usada en el ejemplo 7, para dar una dispersión de solución de silicato sódico en alquitrán. Se añaden, con agitación, 80 partes de un diisocianato en bruto como el usado en el ejemplo 1. Después de 24 horas, se obtiene un producto sólido, negro, fuerte.

EJEMPLO 24

300 partes de Special Pitch No. 3 (ex British Steel Corporation) y 100 partes de ftalato de butilbencilo, se mezclan entre sí. Se añaden lentamente, con agitación, 200 partes de aceite de ricino (de primer prensado), para dar una mezcla negra que es tixotrópica.

Se añaden, con agitación, 500 partes de solución de silicato sódico, como la empleada en el ejemplo 7, a la mezcla anterior y cuando se ha conseguido la mezcla total, se añaden 250 partes de un diisocianato en bruto como el usado en el ejemplo 1.

Después de 24 horas, se obtiene un producto negro flexible, útil como una composición para techos o suelos.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada

en Inglaterra con el nº 30941/74 de 12 de julio de 1.974; acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicitó Patente de invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPOSICIONES SOLIDAS, SIN ESPUMAR, DE COPOLIMEROS DE UREA-URETANO CONTENIENDO SILICE; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar composiciones sólidas, sin espumar, de copolímeros de urea-uretano conteniendo sílice; caracterizado porque comprende formar una emulsión de aceite y agua en donde la fase de agua comprende una solución acuosa de silicato de metal alcalino y la fase de aceite comprende una mezcla de un poliisocianato orgánico y un poliol orgánico reactivo con isocianato de peso molecular 400 como mínimo, en donde la relación NCO:OH es superior a 1, ó el producto de reacción de un exceso de un poliisocianato orgánico con dicho poliol orgánico, con lo cual la reacción tiene lugar entre los grupos NCO y el agua en la interfase aceite/agua y se evita el desprendimiento de dióxido de carbono por reacción con el silicato, con la consiguiente formación de sílice.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol reactivo con isocianato es un poliéster.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéster es poli(adipato de etileno).

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéster es poli(adipato de etileno/propileno).

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el poliéster es poli(adipato de tetrametileno).

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el poliéster tiene un peso molecular de 1.000-2.000.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliál reactivo con isocianato es un poliéter.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el poliéter se deriva de uno o más óxidos de alquileo que tienen tres o más átomos de carbono por molécula.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el óxido de alquileo es óxido de 1,2-propileno.

10.--Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el óxido de alquileo es tetrahidrofuran.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliéter es un polipropilenoéterglicol.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el peso molecular del polipropilenoéterglicol es de 400-2.000.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el peso molecular del polipropilenoéterglicol es de 1.000.

50 14.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliéter es polipropilenoétertriol.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque el polipropilénetertriol tiene un peso molecular de 400-3.000.

5

16.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el poliéter es un poli(tetrahidrofurano)-diol de peso molecular 1.000-2.000.

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol reactivo con isocianato es aceite de ricino.

10

18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliol reactivo con isocianato es un polibutadieno hidroxilado.

15

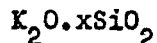
19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el peso molecular del polibutadieno hidroxilado es de 400-4.000.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el peso molecular del polibutadieno hidroxilado es de 2.000-3.000.

20

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el silicato de metal alcalino es silicato de potasio.

22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el silicato de potasio tiene la fórmula



25

en donde x tiene un valor de 1,43 a 2,48.

23.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque la solución de silicato de potasio contiene de 27 a 52 % en peso de silicato de potasio.

30

24.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el silicato

de metal alcalino es silicato de sodio.

25.- Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque la solución de silicato de sodio contiene de 35 a 60 % de silicato de sodio.

5 26.- Procedimiento según la reivindicación 24 ó 25, caracterizado porque el silicato de sodio tiene una composición de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:1,6 a 1:3,3.

10 27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizado porque la solución de silicato de sodio se forma in situ a partir de agua y un polvo de silicato de sodio soluble.

15 28.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de silicato de metal alcalino proporciona más agua que la necesaria para reaccionar con todos los grupos isocianato no reaccionados de otro modo, y al menos suficiente silicato de sodio para reaccionar con todo el dióxido de carbono generado en el proceso.

20 29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es MDI en bruto.

30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, caracterizado porque el poliisocianato orgánico es difenilmetanodiisocianato esencialmente puro.

25 31.- Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado porque el difenilmetanodiisocianato esencialmente puro es el isómero 4,4'.

30 32.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un catalizador conocido por catalizar

la reacción entre grupos isocianato y grupos hidroxilo.

33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de una carga particulada.

5 34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de una carga fibrosa,

10 35.- Procedimiento según la reivindicación 34, caracterizado porque la carga fibrosa tiene la forma de una esterilla tejida o no tejida.

36.- Procedimiento para preparar composiciones sólidas, sin espumar, de copolímeros de urea-uretano conteniendo sílice; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 NOV. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

