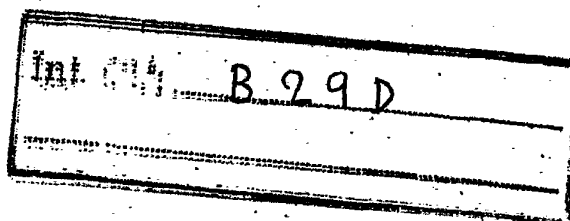


PATENTE DE INVENCION

Le A 15 930.Sp

440.344



## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCION DE  
MATERIALES AMORTIGUADORES Y DE CONSTRUCCION  
LIGEROS.

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, resi-  
dente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal  
Alemana.

-----

La presente invención se refiere  
a un procedimiento para la obtención de materiales  
de amortiguación y de construcción ligeros física-  
mente espumados de resinas de reacción y/o resinas  
de condensación endurecedoras en frío o en caliente,

5

que pueden contener materiales de carga, así como a un dispositivo para la realización de este procedimiento.

Por la publicación alemana DOS 1 504 654 se conocen un procedimiento y un dispositivo para la obtención de espumas, por ejemplo, de mezclas de poliésteres insaturados y monómeros que contienen grupos  $\text{>C=CH}_2$ . Según este procedimiento se mezclan en una cámara de presión una mezcla líquida, pero adecuadamente viscosa, esto es, por ejemplo, una resina de poliéster, con un gas propulsor o un agente generador de este gas, en el que son solubles o dispersables mezclas líquidas copolimerizables, manteniéndose la mezcla casi libre de burbujas. El agente de propulsión deberá estar constituido de manera que, a presiones relativamente altas y temperaturas relativamente bajas, sea absorbido por la mezcla, a presiones más bajas y a temperaturas más altas forme, sin embargo, con ella una espuma.

Desde la cámara de mezcla se deja salir la mezcla a través de una tobera hacia una zona con una presión tal que se presenta la espumación. La proporción entre la profundidad y el diámetro de la tobera deberá encontrarse entre aproximadamente 1:1 y 5:1,

Otras características de la solicitud mencionada son determinados dispositivos agitadores giratorios que contienen distribuidores que dirigen la corriente de líquido en la cámara de mezcla de manera que el proceso de mezcla se desarrolle muy igualmente.

Mientras las espumas aún no hayan endurecido su estabilidad es naturalmente limitada, pero mediante agentes tensioactivos se puede influenciar en forma positiva. La adición de agentes de carga tropezó ahora siempre con difi-

5 cultades debido a que los materiales con superficies relativa-  
mente bastas, tal y como resultan en efecto en la mayoría de  
los materiales de carva, como es sabido, aceleran el hundi-  
miento de las espumas líquidas en una forma tal, que por esta  
razón para las resinas espumadas físicamente por regla gene-  
ral resulta problemática la adición de medios de carga.

10 Era por lo tanto deseable poner a dispo-  
sición espumas obtenidas de resinas de reacción y/o resinas  
de condensación que superen el tiempo de estabilidad de las  
espumas hasta ahora conocidas, especialmente al agregar mate-  
riales de carga.

15 Sorprendentemente se ha descubierto que  
la estabilidad de las espumas de resinas de reacción y de  
condensación se puede aumentar considerablemente mediante el  
procedimiento descrito a continuación, de manera que la es-  
puma de poros finos resultante no solo se pueda mezclar con  
endurecedores y escleradores, sino también con materiales de  
carga ligeros, en caso dado también con materiales de carga  
pesados.

20 Objeto de la invención es un procedimien-  
to para la obtención de materiales amortiguadores y de cons-  
trucción ligeros a partir de resinas de reacción y/o conden-  
sación endurecibles en frío y/o en caliente, con viscosida-  
des inferiores a 6000 cP, que pueden contener agentes auxi-  
25 liares y aditivos, endurecedores, aceleradores y también ma-  
teriales de carga, según el cual, la resina se mezcla en un  
recipiente de presión bajo una presión de 3 a 350, preferen-  
temente de 20 a 180 bar a una temperatura entre 0 y 50, pre-  
ferentemente 10 y 50°C con un agente de propulsión cuyo punto  
30 de ebullición se encuentra a presión normal por debajo de 0°C,

la mezcla se deja bajo presión hasta que el tiempo de residencia, o el tiempo de residencia medio, ascienda a 0,1 a 120, preferentemente a 0,5 hasta 30 minutos, la mezcla se deja destensar gradualmente o sin escalón alguno y se deja endurecer, caracterizado porque prescindiendo de grupos (agitadores) en movimiento se aumenta la superficie límite gas-líquido.

Otro objeto de la invención es un procedimiento mediante el cual se logra el aumento de la superficie límite gas-líquido a que el agente propulsor se introduce en la resina a través de un dispositivo distribuidor.

Otro objeto de la invención es un procedimiento según el cual el aumento de la superficie límite entre el gas y el líquido se logra debido a que la resina se deja fluir en recipientes de presión sobre elementos aumentadores de la superficie.

Otro objeto de la invención es un procedimiento según el cual la resina contiene un acelerador y se endurece mediante adición de combinaciones de material de carga-endurecedor.

Otro objeto de la invención son, por lo tanto, los materiales de amortiguación y de construcción ligeros obtenidos según el procedimiento de la presente invención.

Otro objeto de la invención es un dispositivo para la realización del procedimiento de la presente invención que consiste en un depósito de almacenamiento para el agente de propulsión, un depósito de almacenamiento para la resina o la mezcla de resina/acelerador, y un depósito de almacenamiento para el endurecedor o una mezcla de resina/endurecedor, desde los cuales tuberías conducen hacia una

cámara mezcladora, caracterizado porque en las tuberías que conducen desde el depósito de almacenamiento para la resina, o bien para la mezcla de resina/acelerador y desde el depósito de almacenamiento para el agente de propulsión se conecta un depósito de presión que, en su parte inferior, lleva un dispositivo distribuidor para el agente de propulsión y porque en el depósito de presión desemboca una alimentación para la resina o bien la mezcla de resina/acelerador.

Otro objeto de la invención es un dispositivo para la realización del procedimiento de la presente invención que se caracteriza porque la tubería que sale del depósito de almacenamiento para el endurecedor o para la mezcla de resina/endurecedor desemboca en el recipiente de presión.

Otro objeto de la invención es un dispositivo para la realización del procedimiento de la presente invención compuesto de un depósito de almacenamiento para el agente propulsor, de un depósito de almacenamiento para el endurecedor o la mezcla de resina/endurecedor, y de un depósito de almacenamiento para la mezcla de resina/endurecedor, y de depósito de almacenamiento para una mezcla de resina/acelerador, desde los cuales conducen tuberías hacia una cámara mezcladora, caracterizado porque en las tuberías que conducen resina se ha conectado un depósito o recipiente de presión que lleva elementos aumentadores de la superficie, y porque desde un depósito de almacenamiento para el agente de propulsión conducen tuberías hacia el depósito de presión.

Los elementos aumentadores de la superficie se pueden componer, por ejemplo, de láminas.

Otro objeto de la invención es un disposit-

tivo para la realización del procedimiento de la presente invención en el que el depósito de presión está conectado en la tubería que sale de la cámara de mezcla.

5 Como resinas de reacción y de condensación en el sentido de la presente invención entran en consideración:

A. Resinas de epóxido a base de compuestos epóxido con mas de un grupo epóxido por molécula.

10 Bajo compuestos epóxido con mas de un grupo epóxido por molécula se entienden, por ejemplo, los poliepóxidos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos que en promedio contienen más de un grupo epóxido por molécula.

15 Los compuestos poliepóxidos a emplear pueden ser poliglicidiléteres de fenoles polivalentes, por ejemplo, de pirocatequina, resorcina, hidroquinona, de 4,4'-dihydroxidifenilmetano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, de 4,4'-dihydroxidifenildimetilmetano, bisfenol A de 4,4'-dihydroxidefenilciclohexano, de 4,4'-dihidroxi-3,3'-  
20 dimetildifenilpropano, de 4,4'-dihydroxidifenilo, de 4,4'-dihydroxidifenilsulfona, de tris-(4-hidroxiifenil)-metano, de los productos de cloración y de bromación de los difenoles antes mencionados, de novolacas (es decir, de los productos de reacción de fenoles mono o polivalentes con aldehidos, especialmente formaldehido, en presencia de catalizadores ácidos),  
25 de difenoles que se obtienen por esterificación de 2 moles de la sal sódica de un ácido oxicarboxílico aromático con un mol de un dihalogenoalcano o dihalogenodialquiléter (véase la patente británica 1 017 612), de polifenoles que se  
30 obtienen por condensación de fenoles y halogenoparafinas de

cadena larga que contienen como mínimo 2 átomos de halógeno (véase la patente británica 1 024 288). Además sean mencionados los compuestos poliepóxido a base de aminas aromáticas y epiclorohidrina, por ejemplo, N-di-(2,3-epoxipropil)-anilina, N,N-dimetil-N,N'-diepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano, N,N'-tetraepoxipropil-4,4'-diaminodifenilmetano, N-diepoxipropil-4-amino-fenilglicidéter (véase las patentes británicas Nos. 772.830 y 816.923).

Además entran en consideración: los glicidilésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos polivalentes, por ejemplo, ftalato de diglicidilo, especialmente o-ftalato de glicidilo con mas de 5,5 equivalentes epóxidos por Kg, adipato de diglicidilo y glicidilésteres de productos de reacción de 1 mol de un anhídrido de ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático y 1/2 mol de un diol, o bien 1/n moles de un poliol con n grupos hidroxil o hexahidraftalato de diglicidilo que, en caso dado, pueden estar sustituidos por grupos metilo.

Asimismo se pueden emplear los glicidilésteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo, de 1,4-butanediol, 1,4-butendiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita y polietilenglicoles. También son de interés el triglicidilisocianurato, N,N'-diepoxipropiloxamida de poliglicidilbiteres de tioles polivalentes, tales como por ejemplo de bismercaptometilbenceno, diglicidil-trimetilentrifosfona, poliglicidilésteres a base de hidantoínas.

Finalmente sean mencionados los productos de epoxidación de compuestos varias veces insaturados, tales como aceites vegetales y sus productos de transformación, los productos de epoxidación de di- u poliolefinas, tales como

butadieno, vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno, 1,5,9-diclo-  
dodecatrieno, los polímeros y copolímeros que aún contienen  
enlaces dobles epoxidables, por ejemplo, a base de polibuta-  
5 dieno, poliisopreno, copolímeros de butadieno-estireno, di-  
vinilbenceno, dicitlopentadieno, poliésteres insaturados,  
además los productos de epoxidación de olefinas que se ob-  
tienen por adición según Diels-Alder y a continuación se  
transformarán por epoxidación con percompuestos en poliepóxi-  
dos, o de compuestos que contiene enlazados dos anillos  
10 ciclopenteno o ciclohexeno a través de grupos de átomos de  
puente o átomo de puente. Además sean mencionados los políme-  
ros de monoepóxidos insaturados, por ejemplo, de metacrilato  
de glicidilo o alilglicidiléter.

Preferentemente se emplean diglicidilé-  
15 teres del bisfenol A, diglicidilésteres del ácido o-ftálico  
con mas de 5,5 equivalentes epóxidos por kilograno , ésteres  
de diglicidilo de ácido m- y p-ftálico, ésteres de glicidilo  
de ácido hexahidroftálico y ésteres glicidilicos de ácido tre-  
trahidroftálico.

20 Para el endurecimiento entran en conside-  
ración los compuestos conocidos como endurecedores de resina  
epóxido tal y como se describen por ejemplo, en Methoden der  
Organischen Chemie (Houben+<sup>w</sup>eyl), 4ª edición, tomo 14/2,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 pág. 499 - 532. <sup>w</sup>ndure-  
25 cedores preferentes son aminas (ibid. pág. 516 - 523).

B. Componentes de reacción que conducen a  
poliuretanos.

30 Como componentes de partida, a emplear se-  
gún la presente invención, entran en consideración los polii-  
socianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos

y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilen-diisocianato, 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-hexahidrotolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisisocianato, polifenil-polimetileno-polisisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, aril-polisisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, polisisocianatos conteniendo grupos carbodimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 2.492.330 los polisisocianatos que llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente bengala 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los polisisocianatos que llevan grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo en las patentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los polisisocianatos que llevan grupo uretano, tal y como se describen, por ejemplo,

5

10

15

20

25

30

5 en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164,  
los poliisocianatos que llevan grupos urea acilados, según  
la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan  
grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana  
1.101.394, así como en la patente británica 889.050, y en  
la patente francesa 7017514, los poliisocianatos obtenidos  
por reacciones de telomerización, tal y como se describen,  
por ejemplo, en la patente belga 723.640, los poliisocianatos  
que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo,  
10 en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la pa-  
tente 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.

15 Asimismo es posible emplear los residuos  
de destilación que contienen grupos isocianato y que se ob-  
tienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso  
disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes men-  
cionados. Además es posible emplear mezclas arbitrarias de  
los poliisocianatos antes mencionados.

20 Con especial preferencia se emplean, por  
regla general los poliisocianatos industrialmente de fácil  
obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato,  
así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"),  
polifenil-polimetilenoisocianatos, tal y como se obtienen  
25 por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgena-  
ción ("MDI" en bruto), y los poliisocianatos que contienen  
grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos  
isocianurato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos  
modificados").

30 Componentes de partida a emplear según la

5 presente invención son, además, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los com-  
10 puestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo poliésteres, polio-  
15 teres, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y  
20 celulares.

15 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con  
20 ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos pueden  
25 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 ellos sean mencionados: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido tetrahi-  
30 droftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilen-

tetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. 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-hidroximetil-ciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolprapano, hexantriol-(1,2,6), butandriol-(1,2,4), trimetiloleatano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahydrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $BF_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilelpropano, 4,4'-dihid-

dioxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (Hasta un 90% en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

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

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellas de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilen-

glicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

5 Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídri-

10 dos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxicos que ya contienen grupos uretano o ureas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilenicos con resinas de fenol-

15 formaldehído o también con resinas de urea-formaldehído.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo en High Polymers, Vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience

20 Publishers, New York, London, tomo I, 1.962, páginas 32.42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlang, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

25 Según la presente invención, como agente de propulsión se puede emplear agua.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquellos de clase

30 conocida, por ejemplo. aminas terciarias, tales como trietil-

amina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diazabicyclo.(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-N-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, trisopropanolamina, 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 en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo en la patente alemana 1.229.290, por ejemplo 2,24-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilaménicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquilfenolatos tales como fenolato sódico o los alcoholes alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

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

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de 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 los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido dibutilestánnico dicloruro dibutilestánnico, diacetato dibutilestánnico, dialaurato dibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico.

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

Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10% en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oleica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido dodecibencenosulfínico o ácido dinaftilmetanodisulfónico,

o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran ante todo en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles.

5    Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímeros de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2.764.565.

10    Según la presente invención se pueden emplear asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánicos, además reguladores de las células de clase en sí conocidas, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolixiloxanos, así como pigmentos y  
15    colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris.cloroetilfosfato, tricresilfosfato o polifosfato amónicos, además estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y  
20    bacterioestático, materiales de carga tales como sulfato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la presente invención, así como de reguladores de las  
25    células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en  
30    Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Hóehtien,

Carl-Hanser-Verlag. Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

Los componentes de reacción se han reaccionar según la presente invención, según el procedimiento de una sola etapa en sí conocida, el procedimiento de prepolymerización o el procedimiento de semipropolimerización.

C. Resinas de acrilato y de metacrilato reticulables.

Entran asimismo en consideración en el sentido de la invención, como resinas reactivas. Se trata aquí de combinaciones de monoacrilatos y/o -metacrilatos en combinación con di- y oligometacrilatos así como, en caso dado, acrilatos polímeros, metacrilatos y sus copolímeros de los más distintos grados de polimerización con y sin grupos funcionales (tales como, por ejemplo, enlaces dobles) que al endurecer la espuma pueden participar en la polimerización o bien copolimerización. Los polímeros de esta clase de compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4ª edición, tomo 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962, páginas 1010 - 1078.

El endurecimiento se puede efectuar por los mismos formadores de radicales como los compuestos mencionados para los poliésteres (véase bajo F) y en caso dado aceleradores de amina.

D. Resinas de isocianuratos .

Se pueden emplear asimismo en el sentido de la presente invención. Como tales entran en consideración, por ejemplo, las resinas de isocianurato mencionadas en la patente alemana 1.112.285, publicación alemana DOS 1 595 844

y patente belga 697 411.

Para la realización práctica vale, en forma similar, lo indicado para los productos previos de poliuretano. Los catalizadores de ciclización se agregan a los isocianatos preferentemente antes de destensionar bajo presión, en caso dado en combinación con hasta un 30% en peso, referido a la mezcla de reacción total, de dioles y/ polioles.

E. Sean mencionadas además las resinas fenólicas, tal y como se describen por ejemplo, en Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4ª edición, tomo 14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, pags. 193 - 291, como ulteriores resinas de condensación.

F. Una forma de ejecución preferente consiste en el empleo de resinas de poliéster insaturadas, es decir, de soluciones de poliésteres insaturados en compuestos copolimerizables. Los poliésteres insaturados, a emplear en la presente invención, se obtienen según procedimientos conocidos por policondensación de como mínimo un ácido dicarboxílico  $\alpha, \beta$ -etilénicamente insaturado, por regla general con 4 ó 5 átomos de carbono, o sus derivados formadores de éster, en caso dado en mezcla con hasta 90 moles %, referido al componente ácido insaturado, de como mínimo un ácido dicarboxílico alifáticamente saturado, con 4 - 10 átomos de carbono ó un ácido dicarboxílico cicloalifático o aromático con 8 - 10 átomos de carbono o sus derivados formadores de éster como mínimo con un compuesto polihidroxi, especialmente un compuesto dihidroxílico con 2 - 8 átomos de carbono, esto es, los poliésteres tal y como se describen por J. Björnsten et al. "Polyesters and their Applications", Reinhold Publishing Corp., New York, 1.966.

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos insaturados o de sus derivados, a emplear con preferencia, son el ácido maléico o el anhídrido del ácido maléico y el ácido fumárico. También se pueden emplear, por ejemplo, ácido mesacoico, ácido citraconico, ácido itaconico o ácido cloromaléico, Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos cicloalifáticos o alifáticos saturados, o de sus derivados, empleados son el ácido ftálico o el anhídrido del ácido ftálico, ácido inoftálico, ácido tereftálico, ácido hexa- o tetrahidroftálico o bien sus anhídridos, ácido endometilentetrahidroftálico y su anhídrido, ácido succínico o bien anhídrido de ácido succínico y los ésteres y cloruros de ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico. Para obtener resinas de difícil inflamación se pueden emplear, por ejemplo, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico (ácido het), ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromftálico, ácido di- o tetrabromopicnolico. La ininflamabilidad se puede lograr también mediante la adición de compuestos halogenosos, que no se condensan en el poliéster, tales como, por ejemplo, cloroparafina. Los poliésteres a emplear con preferencia contienen restos de ácido maléico, que pueden estar sustituidos hasta en 25 moles-% por restos de ácido ftálico o de ácido isoftálico. Como alcoholes divalentes se pueden emplear etilenglicol, propandiol-1,2, propandiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butandiol-1,3, butandiol-1,4, neopentilglicol, hexandiol-1,6, perhidrobisfenol, los oligómeros del óxido etilénico y propilénico, alcoholes de azúcar, así como ulteriores dioles cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, p-dimetilobenceno y sus isómeros, y sus productos de hidrogenación, y otros. Con preferencia se emplean etilenglicol, propandiol-1,2-dietilenglicol

y dipropilenglicol.

Otras modificaciones son posibles mediante la incorporación de hasta 10 moles-%, referido al componente alcohol o bien ácido, de alcoholes monovalentes, divalentes y tetravalentes, tales como butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol y alcohol tetrahidrofurfílico, trimetilpropano y pentacritrita, así como mediante la incorporación de ácidos monobásicos y tribásicos, tales como ácido benzoico, ácido oleico, ácido graso de aceite de linaza y ácido graso de aceite de ricino, ácido  $\alpha$ -etilhexánico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido trimelítico.

Los índices de acidez de los poliésteres empleados deberán encontrarse entre 1 y 50, preferentemente entre 5 y 25, los índices OH entre 10 y 100, preferentemente entre 10 y 50, y los pesos moleculares Mn entre unos 500 y 10.000, preferentemente entre unos 700 y 3.000 (hasta 5000 medido osmométricamente por presión de vapor en dioxano y acetona; con valores diferentes se considera al mas bajo como el correcto; por encima de 5000 osmométricamente por membrana en acetona).

Como compuestos copolimerizables, en el sentido de la invención que se emplean en cantidades de 10 a 90, preferentemente 20 a 50 % en peso, referido a la suma (poliéster + compuestos copolimerizables) son adecuados los compuestos insaturados usuales en la técnica de los poliésteres que llevan preferentemente grupos vinilo  $\alpha$ -sustituídos o grupos alilo  $\beta$ -sustituídos, con preferencia estireno, pero también, por ejemplo, estirenos clorados y alquilados en el núcleo, pudiendo los grupos alquilo contener 1 - 4 átomos de carbono, tales como por ejemplo, viniltolueno, divinilbenceno,

5  $\alpha$ -metilestireno, terc.butilestireno, cloroestirenos, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 - 6 átomos de carbono, preferentemente acetato de vinilo; vinilpiridina, vinilnaftalina, vinilciclohexano, ácido acrílico y ácido metacrílico en el componente alcohólico, sus amidas y nitrilos, anhídridos, semi- y diésteres del ácido maléico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohólico, semi- y diamidas o imidas cíclicas, tales como N-metilmaleinimida o N-ciclohexilmaleinimida, los compuestos de alilo, tales como alilbenceno y aliléster, tal como acetato de alilo, acrilato de alilo, metacrilato de alilo, ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, fumarato de dialilo, alilcarbonatos, dialilcarbonatos, trialilfosfato y trialilcianurato.

15 Para evitar una polimerización prematura indeseada en las resinas de poliéster se recomienda agregarle a las resinas, ya durante su preparación, un 0,001 a 0,1% en peso de inhibidores de la polimerización o antioxidantes.

20 Agentes auxiliares de esta clase son, por ejemplo, los fenoles y derivados del fenol, preferentemente los fenoles estericamente impedidos que, en ambas posiciones o con relación al grupo hidroxil fenólico, contienen sustituyentes de alquilo con 1 - 6 átomos de carbono, aminas, preferentemente aminas secundarias y sus derivados, quinonas, sales cúpricas de ácidos orgánicos, compuestos de adición de haluros de cobre (I) a fosfitos, tales como 4,4'-bis-(2,6-di-  
25 terc.butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-benceno, 4,4'-butiliden-bis-(6-terc-butil-m-oresol), 3,5-di-terc.butil-4-hidroxi-bencil-fosfonato de dietilo, N,N'-bis-( $\beta$ -naftil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis-(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, fenil- $\beta$ -naftilamina, 4,4'-  
30

bis-(*o*,*p*-dimetilbencil)-difenilamina, 1,3,5-tris-(3,5-di-  
terc.butil-4-hidroxi-hidrocinnamoil)-hexahidro-s-triazina,  
hidroquinona, p-benzoquinona, toluhidroquinona, p-terc.butil  
pirocatequina, cloranilo, naftoquinona, naftenato de cobre,  
5 octoato de cobre, Cu(I)Cl/trifenilfosfito, Cu(I)Cl/trimetil-  
fosfito, Cu(I)Cl/triscloroetilfosfito, Cu(I)Cl/tripropilfos-  
fito, p-nitrosodimetilanilina. Otros estabilizadores adecua-  
dos se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-  
Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, págs. 433.452, 756, Georg Thieme  
10 Verlag, Stuttgart, 1961. Muy adecuada es, por ejemplo, la p-  
benzoquinona en una concentración de 0,01 a 0,05 % en peso,  
referido a la resina de poliéster.

Como iniciadores de la polimerización  
para las resinas de poliéster se emplean formadores de radica-  
15 les, preferentemente peróxidos orgánicos. Las resinas de  
poliéster contienen cantidades usuales, preferentemente 0,1  
a 2,0 % en peso de iniciadores de la polimerización. Como  
tales son adecuados, por ejemplo, los peróxidos diacíclicos,  
tales como peróxido diacíclico, peróxido dibenzoílico, peróxido  
20 di-p-clorobenzoílico, los peroxiésteres, tales como peroxia-  
cetato de terc.butilo, peroxibenzoato de terc.butilo,  
peroxidicarbonato de dicitclohexilo, los peróxidos de alquilo,  
tales como bis-(terc.butilperoxibutano), peróxido de dicumilo,  
peróxido de terc.butilcumilo, hidroperóxidos tales como hidro-  
25 peróxidos cumélico, hidroperóxido terc.butilico, peróxido  
cetónicos, tales como hidroperóxido de ciclohexanona, hidro-  
peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona o azoi-  
sobutironitrilo. Pero también se pueden emplear los formadores  
de radicales inorgánicos, tales como, por ejemplo, peróxido  
30 de hidrógeno y peróxido disulfato potásico o amónico.

Como aceleradores, que por regla general se emplean en cantidades de un 0,05 - 0,2% en peso, referido a la resina de poliéster, son adecuados, por ejemplo, las aminas, tales como dietilanilina, dimetilanilina, N,N-dietoxi- y -di-propoxianilina y -p-toluidina, bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-p-toluidin-poliadipato, aceleradores de sal metálica, tales como naftenato y octaato de cobalto, vanadil-p-toluenosulfonato, en caso dado en conexión con ésteres de ácido tioglicólico, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2 025 410.

La viscosidad de las resinas de reacción y/o de condensación, a emplear según la presente invención, se encuentran por debajo de 6000 cP, preferentemente entre 800 y 4000 cP. Las resinas pueden contener 0,1 - 10% en peso, referido a la cantidad de resina, de aditivos que influyen la viscosidad, especialmente la viscosidad estructural, tales como por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado, ácidos silícicos altamente dispersos, polvos de polietileno, etc. Además, las resinas de reacción y/o de condensación pueden contener un 1 a 100% en peso, referido a la cantidad de resina, de aditivos líquidos o sólidos que produzcan o aumentan la difícil inflamabilidad, así como la duración de resistencia al fuego, tales como, por ejemplo, trióxido de antimonio, borato de zinc, hidroxihidrato de aluminio, y otros.

Es ventajoso el empleo simultáneo de sustancias tensioactivas que, individualmente o en mezcla, influyen el desarrollo de la espuma, la densidad de la espuma, la estabilidad de la espuma, la reticulación (por ejemplo, de los materiales de carga), la estructura de la espuma (poros finos, células abiertas o cerradas). Como tales sus-

tancias entran en consideración los detergentes aniónica- o cationicamente activos y/o las sustancias tensioactivas no iónogenas, tales como, por ejemplo, aceite rojo de turquesa, sales amónicas cuaternarias, polímeros de óxido etilénico- óxido propilénico, homo- y/p copolímeros de óxido etilénico, y/ propilénico, y/o buténico, y/o sus monoalcoholésteres, así como termoplastos solubles y/o esponjables en la mezcla de resina de reacción, especialmente en los monómeros copolimerizables, pero especialmente compuestos de silicio orgánico, por ejemplo, siloxanos conteniendo óxido etilénico o propilénico, que se emplean solos o preferentemente en combinación con una de las sustancias o mezcla de las sustancias tensioactivas antes mencionadas. La cantidad de los agentes influenciadores de la espuma pueden ascender a 0,1 - 20%, preferentemente 0,5 - 3 %, referido a la cantidad de resina.

Las resinas de reacción y/o de condensación pueden contener, además, 0,1 a 50% en peso, referido a la cantidad de resina, de colorantes orgánicos solubles, pigmentos orgánicos e inorgánicos y 1 a 2000 % en peso preferentemente 1 - 300 % en peso, referido a la cantidad de resina, de materiales de carga y de refuerzo en forma pulverulenta, fibrosa, grumosa o granulada, pudiéndose, en el caso de los materiales de carga y de refuerzo fibrosos o granulados combinar estos preferentemente durante o después del proceso de espumación con la mezcla espumable.

Una forma de ejecución preferente es una combinación de más mezclas de resina de reacción expandidas con materiales de relleno ligeros orgánicos y/o inorgánicos de 1 - 200 mm de diámetro de gránulo o más, preferentemente 2 - 30 mm de diámetro de granulos. Como materiales de relleno

ligero entran en consideración: Termoplastos estables con respecto a la mezcla de reacción hasta su endurecimiento, y/o duromeros, y/o bolas huecas de vidrio, y/o granulados de espuma, y/o vidrio soplado; arcilla soplada, pizarra soplada, 5 piedra pomez/toba, perlita (mineral volcánico hinchado), hormigón y vidrio fragmentado, así como mezclas de estos materiales de rellenos ligero, en caso dado también materiales de relleno pesados, tales como, por ejemplo, carbonato de calcio, dolomita, arena de cuarzo y grava, otros productos 10 silícicos en una granulometría igual o sensiblemente inferior, por ejemplo, en la zona de  $1 \mu - 200 \text{ mm}$  y en caso dado mayores.

Como agentes de propulsión son adecuados, por ejemplo, aire, dióxido de carbono, helio, argón, nitrógeno, 15 hidrocarburos volátiles, por ejemplo, propano, butano, pentanos, hexanos, hidrocarburos halogenados volátiles, tales como, por ejemplo  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ ,  $\text{CHCl}_2\text{F}_3$ ,  $\text{Cl} + \text{ClF}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  y otros. Un agente propulsor preferente es dióxido de carbono, ya que tiene la máxima velocidad de absorción para la 20 mayoría de las resinas; el empleo de dióxido de carbono permite, por lo tanto, en la mayoría de los casos, trabajar con presión relativamente reducidas.

La característica más destacada, el aumento de la superficie límite gas-líquido, se puede desarrollar en una forma de ejecución incorporando en el un recipiente 25 de reacción, sin dispositivo agitador, un dispositivo distribuidor de gas.

Un aparato industrial adecuado para una obtención discontinua e intermitente se ha representado en 30 forma simplificada en la figura 1. Un recipiente de presión

1, con tapa abridada desmontable 2, se llena parcialmente (por ejemplo,  $2/3$  de su volumen) a través de la posibilidad de alimentación (19) con resina de reacción y/o de condensación. Desde una botella de depósito 5 conteniendo gas propulsor, dotada de manómetro 6 y una válvula 7, fluye el gas propulsor a través de una tubería de alimentación 3 y un distribuidor (anillo pulverizador) 4 hacia el depósito de presión, cuyas toberas previstas como aberturas de salida para el gas son inferiores a 1 mm, de manera que el gas entre perlado en la resina. Las burbujas de gas ascienden a través de la resina en la dirección hacia la superficie y son absorbidas parcial o totalmente por la resina.

Sobre la resina se forma un almohadón de presión de gas desde el cual también difunde gas hacia la resina.

Si la presión en el depósito de presión ha subido, por el gas que sigue fluyendo, a la presión deseada (lo que se aprecia en el manómetro 8) se abre la válvula de sobrepresión (9) y la presión se mantiene constante. Después de un cierto tiempo de residencia ha absorbido la resina la proporción de gas deseada. El tiempo de residencia depende, en primer lugar, de la presión en el sistema.

Antes de terminar el tiempo de residencia se cierra la válvula 7 para permitir un tiempo de tranquilización, durante el cual las burbujas de gas, eventualmente existentes, son absorbidas o pueden llegar a la superficie.

Cuando después de un tiempo de tranquilización todo el gas existente en la resina, o bien ha subido a la superficie, o ha sido absorbido por la resina, se puede abrir la válvula 16. Se forma durante o después de destensar

la solución de resina una espuma 18 igualada de poros finos. Para endurecer la espuma se agrega en la cámara mezcladora 12 un endurecedor o una mezcla de resina/endurecedor correspondiente.

5 La cantidad de endurecedor se dosifica desde un depósito de almacenamiento 15 (la presión se aprecia en el monómetro 13) por ejemplo, a través de una bomba regulable 14 según la presión en la tubería de salida (lectura en el manómetro 11).

10 Para llenar distintos moldes con espuma de resina de reacción se ha interconectado entre la cámara mezcladora 12 y la válvula de abertura 16 una manga de presión flexible 17.

15 Como forma de realización preferente del dispositivo para la realización del procedimiento de la presente invención puede servir una en cuyos depósitos de presión, en lugar de un dispositivo distribuidor de gas, se encuentren elementos aumentadores de la superficie, sobre los cuales fluya la resina donde, bajo los efectos de la fuerza de gravedad, se desarrolla un espesor de capa que depende  
20 de la viscosidad de la resina y de la forma de la superficie de los elementos. La capa de resina, que se forma de esta manera, absorbe bajo la presión dada el gas propulsor tan rápidamente, que el gas fluyente se puede extraer directamente  
25 del depósito de presión, destensar y endurecer. Esta forma de ejecución es, por lo tanto, especialmente adecuada para una realización continua del procedimiento.

30 Un aparato industrial preferente para la realización continua está representado en forma simplificada en la figura 2.

Todo el aparato se compone de 2 depósitos de almacenamiento, 2 bombas, 2 depósitos de presión con elementos, de una cámara mezcladora y de una o varias botellas de almacenamiento de gas, por ejemplo, CO<sub>2</sub>. Las botellas de gas pueden ser sustituidas también por un compresor adecuado.

En el depósito de almacenamiento 1 se encuentra una resina de reacción espumable, preferentemente resina de poliéster insaturado, donde se ha disuelto un endurecedor. En el depósito 2 se encuentra una resina correspondiente en la que se ha disuelto o incorporado un acelerador. Ambas resinas se llevan, mediante bombas, a una presión relativamente alta. Como bombas entran en consideración todos los tipos de bombas usuales que son adecuados para la impulsión de tales sustancias orgánicas, viscosas, y que sean capaces de acumular una presión suficientemente alta.

La resina se impulsa a través de las tuberías 9 y 10 a los dos depósitos de presión 5 y 6. Los depósitos de presión 5 y 6 están dibujados con mas detalle en la figura 3. Los depósitos se componen de un tubo de presión con fondo 28 soldado y tapa de brida 29 (figura 2 y 3). Se han previsto conexiones para la resina (p ó 10 (veáse figura 2 y 3), para el gas (11), para válvula de sobrepresión 16 y 17. Los elementos se componen de un fondo distribuidor 26 y varias chapas de escurrido 27. En el fondo se encuentra una salida 18 y 19 a la que se puede conectar una manga de presión flexible. Para medir el nivel se ha montado un palpador capacitivo 24 y 25. La resina llega a través de la tubería 9 y 10 a los depósitos de presión, fluye con reducida carga por la chapa mas próxima a la abertura de llenado como película delgada hacia el fondo. Si se aumenta la carga se forma sobre

las chapas de escurrido que sobresalen del fondo distribuidor un rebose. De esta manera se forma primariamente en el lado trasero de la primera chapa de escurrido y secundariamente en el lado delantero de la siguiente chapa de escurrido en cada caso una película delgada adicional. El segundo extremo de chapa se vuelve rebose cuando se aumenta mas aún la carga, etc. Se forman en todas las chapas humectadas, independientemente de su número total, según la carga de resina, unas películas prácticamente idénticas.

La resina fluye a lo largo de las chapas como películas coherentes y se recoge libre de burbujas en el fondo del depósito de presión correspondiente.

Ambos depósitos de presión 5 y 6 están bajo la misma presión de gas estática que, por ejemplo se ajusta por las botellas de almacenamiento de gas o botellas (8) con válvula reductora (14) a través de la cual se gradua toda la tubería de alimentación (11). La presión del gas se aprecia en el manómetro (15). En el depósito de presión se ha dispuesto, en cada caso, una válvula de seguridad (16/17). Las presiones en los depósitos se pueden leer en los manómetros 12 y 13.

Las soluciones de resina enriquecidas o saturadas de gas, en dependencia de la presión, abandonan los depósitos de presión a través de las tuberías 18 y 19 se llegan a la célula mezcladora (7) donde ambos componentes se mezclan intensamente.

Mediante las válvulas 20 y 2b, accionadas a mano, eléctrica o neumáticamente, se destensa a través de vías mezcladoras, por ejemplo, por presión atmosférica normal, formándose la espuma

Si las válvulas 20 y/o 21 se cierran, sube el nivel de llenado de resina en los depósitos de presión 6 y/o 6 hasta que, por ejemplo, se acciona un palpador de nivel capacitivo 24 y/o 25 y cierra las válvulas magnéticas 22 y/o 23. Sube de esta manera la presión en la tubería 9 y/o 10 delante de la válvula magnética hasta que actúan las bombas 3 y/o 4 y se interrumpe el suministro. Si la válvula 20 y/o 21 se abre, baja el nivel de resina en los depósitos de presión en forma correspondiente y la válvula 22 y/o 23 se abre. La bomba 3 y/o 4 vuelve a actuar.

En principio existen naturalmente dos posibilidades del endurecimiento:

1. Con tiempos de procesamiento largos se puede agregar el endurecedor (en caso dado con acelerador) a la resina de reacción o de condensación, ya en el depósito de presión.

2. Con tiempos de procesamiento cortos se recomienda dividir el sistema total en dos componentes no endurecedores y mezclar estos poco antes de la destensión. Se puede, por ejemplo, en el caso de los productos previos de poliuretano, por una parte, enriquecer el componente polioliol, por otra parte el componente poliisocianato, con gas según el presente procedimiento de la invención y después reunir ambos componentes y destensar.

#### Ejemplos

En el procedimiento de los ejemplos siguientes ascendió la temperatura en cada caso a 22°C.

#### EJEMPLO 1

Procedimiento mediante el dispositivo según la figura 1 (Volumen del depósito de presión: 2000 cm<sup>3</sup>,

volumen de carga: 1600 cm<sup>3</sup>).

EJEMPLO 1.1

De 0,496 moles de anhídrido de ácido má-  
 léico, 0,604 moles de anhídrido de ácido ftálico y 1,066 mo-  
 les de 1,3-butandiol se policondensó una resina de poliéster  
 insaturada en forma conocida a 100 - 200°C hasta alcanzar un  
 índice de áidez de < 30, se estabilizó con 0,01 % de hidro-  
 quinona, se diluyó con estireno a una viscosidad de 3000 cP  
 y se pre-aceleró con un 2,5 % en peso, referido a la totalidad  
 de la solución, de bis- ( $\beta$ -hidroxipropil)-p-toluidin-polia-  
 dipato.

A esta solución se le agregaron un 1% en  
 peso de copolímero de organopolisiloxano-óxido polialquileni-  
 co y un 2 % en peso de una solución al 50 % en peso de la sal  
 sódica de aceite de ricino sulfonado en agua destilada. El  
 endurecimiento se efectuó en forma conocida con 3,6 % en peso  
 de dispersión de peróxido benzoílico usual en el mercado (al  
 40% en peso en dioctilftalato). La adición del peróxido se  
 efectuó después de la salida de la mezcla enriquecida con gas  
 por el tubo 10 (figura 1).

Gas propulsor: dióxido de carbono

Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Espuma líquida después de destensar. Peso específico [g/l]
5	60	300
5	120	190
10	20	365
10	60	125
20	20	120
20	60	78
30	5	340

5	30	20	95
	40	5	225
	40	10	170
	50	5	120
	50	20	80
	50	120	32

EJEMPLO 1.2

10 Como resina se empleó la resina de poliéster descrita bajo 1.1.

Gas propulsor: aire

	Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Peso específico [g/l]
15	50	60	450
	50	240	380
	100	60	350
	100	120	410
	130	120	400
	130	300	290

20

La espuma líquida, aun sin endurecer, se undió solo después de 120 - 240 min.

EJEMPLO 1.3.

25 Como resina se empleó la resina de poliéster descrita bajo 1.1.

Gas propulsor: nitrógeno

	Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Peso específico [g/l]
30	170	30	600
	170	60	600
	170	120	400

EJEMPLO 1.4

Como resina se empleó la resina de poliéster descrita bajo 1.1.

Gas propulsor: helio

5

Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Peso específico [g/l]
100	120	700
100	240	600

10

EJEMPLO 1.5

Como resina se empleó la resina de poliéster descrita bajo 1.1.

Gas propulsor: difluoromonoclorometano

15

Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Peso específico [g/l]
10	10	66
10	30	130

20

EJEMPLO 1.6

De la resina de poliéster según el ejemplo 1.1, pero primeramente aún sin la adición de peróxido, se prepararon espumas según los ejemplos 1,2, 1,3 y 1,4. A la espuma líquida se le agregó, después de destensar, pasta de peróxido benzoílico conforme al ejemplo 1.1, mediante agitación.

25

Sorprendentemente se descubrió aquí la estructura fina de la espuma, a pesar de la agitación mecánica, se mantuvo hasta gelificar la resina de reacción.

30

EJEMPLO 1.7

Una resina de poliéster según el ejemplo

5 1.1, pero sin la adición de amina, en su lugar sin embargo con 0,03% en peso, referido al "cobalto metálico (en forma de naftelato de cobalto) y resina PE" y con mm/3% en peso de peróxido metiletilcetónico (al 50% en peso en dimetilftalato) se espumó según los ejemplos 1.1 a 1.6. El tiempo de gelificación ascendió en cada caso a 7 minutos según el gas propulsor y el peso específico de la espuma.

EJEMPLO 1.8

10 Como resina se empleó la resina de poliéster según el ejemplo 1.1 A la resina se le agregaron 80 partes en peso, referido a 100 partes en peso de resina de reacción, de un talco con un tamaño de partícula de 20 - 150  $\mu$ m. Espumación según el ejemplo 1.1

Gas propulsor: dióxido de carbono

15

Presión [bar]	Tiempo de residencia [min]	Peso específico. [g/l]
50	60	720
50	180	590

20 EJEMPLO 1.9

De una resina de poliéster según el ejemplo 1.1 se prepararon espumas según el ejemplo 1.6. Las espumas se combinaron con material de carga ligero (vidrio soplado, granulación 10 - 30 mm, con pesos específicos de 150 - 180  $g/cm^3$ ) Peso específico total del hormigón ligero de material formado 400 - 900 g/l.

25 EJEMPLO 1.10

30 Z la resina de poliéster según el ejemplo 1.1, pero sin la adición de amina y de peróxido, se le agregaron mm/3% en peso de benzoinisopropiléter. La espuma sin

endurecer se aplicó con rasqueta, en un espesor de capa de unos 15 mm, sobre una base plana, se recubrió con una lámina de poliéster. y se iradió con lámparas de material luminoso actínico con alta proporción de luz ultravioleta (365  $\mu$ m) desde una distancia de 10 cm a 40°C durante 20 minutos. La placa de material espumado formada tenía fuerte efecto de estructura integral y un peso específico de 110 g/l.

5

EJEMPLO 1.11

Una resina de poliéster según el ejemplo 1.1, pero sin peróxido, se trató en un dispositivo según la figura 1, con 6 bar de dióxido de carbono, durante 20 horas. La mezcla de resina de reacción-gas se pasó a un bote pulverizador de 1 litros de capacidad y se destensó después de una semana. Peso específico 180 g/l.

10

EJEMPLO 1.12

La resina de poliéster según el ejemplo 1.10 se trató según el ejemplo 1.11. La mezcla de reacción se llenó en un bote pulverizador y se destensó no antes del día siguiente.

15

El endurecimiento se puede realizar como descrito en 1.10 con lámparas de material luminoso superactivo u otras lámparas que irradian luz altamente ultravioleta.

20

EJEMPLO 1.13

Una resina de reacción según el ejemplo 1.1 se espumó a 50 atmósferas y después de un tiempo de residencia de 20 minutos.

25

La espuma se introdujo mediante una lanza perforada de PVC duro en moldes que previamente se habían llenado con vidrio soplado, granulometría 10 - 30 mm. El tamaño de los moldes era de 40 x 25 x 10 cm. El material compuesto

30

de espuma dura formado tenía un peso específico de 255 g/l.

EJEMPLO 2

Obtención en forma continua de materiales de amortiguación de resinas de reacción.

5

EJEMPLO 2.1

En el depósito 1 (figura 2) se introduce una resina de poliéster según el ejemplo 1.1, pero sin amina y en forma conocida se mezcla con pasta usual en el mercado de peróxido benzoylico (al 50% en dioctilftalato). La proporción en peso entre peróxido y resina de reacción es de 3:100.

10

En el depósito 2 se acelera previamente una resina de reacción según el ejemplo 1.1, en forma conocida con bis-( $\beta$ -hidroxipropil)-p-toluidin-poliadipato, 5 partes en peso de una solución al 10% por 100 partes en peso de resina.

15

Viscosidad de la resina: 2600 cP (ajustado mediante estireno adicional)

Presión CO<sub>2</sub> en los depósitos de presión: 45 bar

20

Carga: 1 kg/min

Zona de mezcla y válvulas vease la figura 2 7, 20 y 21, pistola de pulverización, o bien de colada de alta presión, de dos componentes, usual en la técnica de la lacas

25

Temperatura: 22°C

Espuma después del destensado peso específico 110 g/l

30

Tiempo hasta la gelificación de la espuma 5 min 30 seg.

EJEMPLO 2.2

De 0,83 moles de anhídrido de ácido maléico, 0,17 moles de anhídrido de ácido ftálico, 0,851 moles de propandiol-1,2 y 0,269 moles de dipropilenglicol se preparó un poliéster insaturado por policondensación hasta alcanzar un índice de acidez de 28. El poliéster se diluyó con estireno a una solución al 65 % en peso, esta solución se estabilizó con 0,012% en peso de hidroquinona. El endurecedor y el acelerador se agregaron como en el ejemplo 2.1. A continuación se diluyó la solución de poliéster mediante ulterior adición de estireno a las viscosidades indicadas más abajo.

Zona de mezcla y válvulas: vease figuras 2, 7, 20 y 21, pistola de pulverización, o bien de colada de alta presión, de dos componentes, usual en la técnica de las lacas

Tiempo hasta la gelificación: 6 - 10 minutos

Viscosidad: 1200 mPas.

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico (kg/m <sup>3</sup> )
25	2,5	180
30	1,4	120
40	1,4	115

25 Viscosidad: 1200 mPas

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico [kg/m <sup>3</sup> ]
25	4	165
30	2,7	100
40	3,1	95

Viscosidad: 800 mPas

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico [kg/m <sup>3</sup> ]
25	2,3	114
30	3	92,5
40	3,3	100

EJEMPLO 2.3

En el depósito 2 se encuentra una resina de reacción según el ejemplo 2,2. La alimentación de la instalación se efectúa bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 2.2, pero la mezcla de reacción/gas se inyecta en las proximidades del fondo de un molde de 40 x 25 x 10 cm que se había llenado con vidrio soplado de una granulometría de 10 - 30 mm, se destensó y se endureció.

Viscosidad: 1200 mPas

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico [kg/m <sup>3</sup> ]	Necesidades en aglutinante [kg/m <sup>3</sup> ]
30	1,7	286	112
40	1.9	266	92

Viscosidad: 1000 mPas

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico [kg/m <sup>3</sup> ]	Necesidades en aglutinante [kg/m <sup>3</sup> ]
25	1,2	280	106
30	1.8	265	91
40	2.5	258	84

Viscosidad: 800 mPas

Presión de CO <sub>2</sub> [bar]	Carga [kg/min]	Peso específico [kg/m <sup>3</sup> ]	Necesidades en aglutinante [kg/m <sup>3</sup> ]
25	1.8	265	91
30	1.8	262	88
40	3.8	274	100

N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Alemania, bajo el número P 24 40022.4, de fecha de 21 de agosto de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES AMORTIGUADORES Y DE CONSTRUCCIÓN LIGEROS; caracterizándose por lo siguiente:

15 1ª.- Procedimiento y aparato para la obtención de materiales amortiguadores y de construcción ligeros, de resinas de reacción y/o de condensación, endurecibles en frío y/o en caliente, con viscosidades inferiores a 6000cP, que pueden contener materiales auxiliares y aditivos, endurecedor, acelerador y también materiales de carga, según el cual la resina se mezcla en un depósito de presión bajo una presión de 3 a 350 bar, a una temperatura entre 0 y 50°C, con un agente de propulsión, cuyo punto de ebullición se encuentra, a presión normal, por debajo de 0°C, la mezcla se deja 20 bajo presión de manera que el tiempo de residencia o el tiempo de residencia medio sea de 0,1 a 120 minutos, la mezcla se destensa gradualmente o sin escalón alguno y se deja endurecer, caracterizándose el procedimiento porque prescindiendo de grupos (agitadores) móviles se aumenta la superficie límite 25 30

gas-líquido.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el aumento de la superficie límite fas-líquido se logra introduciendo el agente de propulsión en la resina a través de un dispositivo distribuidor.

3<sup>a</sup>.-Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el aumento de la superficie límite gas-líquido se logra dejando fluir la resina en el depósito de presión sobre elementos insertados, aumentadores de la superficie.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> - 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina de reacción y/o de condensación contiene un acelerador y se endurece mediante adición de combinaciones de material de carga.endurecedor.

5<sup>a</sup>.- Aparato para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> - 4<sup>a</sup>, compuesto de un depósito de almacenamiento para la resina o una mezcla de resina/endurecedor, y un depósito de almacenamiento para el endurecedor, o mezcla de resina/endurecedor, desde los cuales tuberías conducen a una cámara mezcladora, caracterizado porque en las tuberías que salen del depósito de almacenamiento para la resina o bien para la mezcla de resina/acelerador y desde el depósito de almacenamiento para el gas propulsor se conecta un recipiente de presión que, en su parte inferior, muestra un dispositivo distribuidor para el agente propulsor, y porque en el recipiente de presión desemboca una entrada para la resina o bien para la mezcla de resina/acelerador.

6<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 5<sup>a</sup>, caracterizado porque la tubería que sale del depósito de alma-

cenamiento para el endurecedor o para la mezcla de resina/endurecedor desemboca en el recipiente de presión.

5 7<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 5<sup>a</sup>, compuesto de un depósito de almacenamiento para el agente propulsor, de un depósito de almacenamiento para el endurecedor o una mezcla de resina/endurecedor y de un depósito de almacenamiento para una mezcla de resina/endurecedor desde donde conducen tuberías a una cámara de mezcla, caracterizado porque en las tuberías que conducen la resina se conecta un  
10 recipiente de presión que lleva elementos incorporados que aumentan la superficie, y porque desde un depósito de almacenamiento para el agente de propulsión conducen tuberías al recipiente de presión.

15 8<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 7<sup>a</sup>; caracterizado porque los elementos aumentadores de la superficie se componen de láminas.

9<sup>a</sup>.- Aparato según la reivindicación 7<sup>a</sup> ó 8<sup>a</sup>, caracterizado porque el recipiente de presión está conectado en la tubería que salen de la cámara de mezcla.

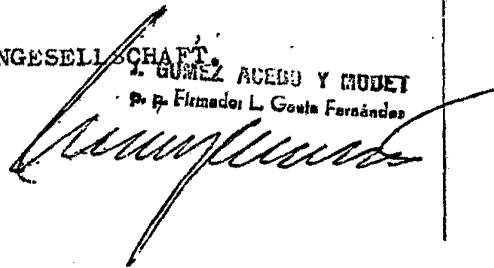
20 10<sup>a</sup>.- Procedimiento y aparato para la obtención de materiales amortiguadores y de construcción ligeros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

25 Esta Memoria consta de 42 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 ABO. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.  
I. GÓMEZ ACEBO Y GODET  
P. p. Firmado: L. Costa Fernández



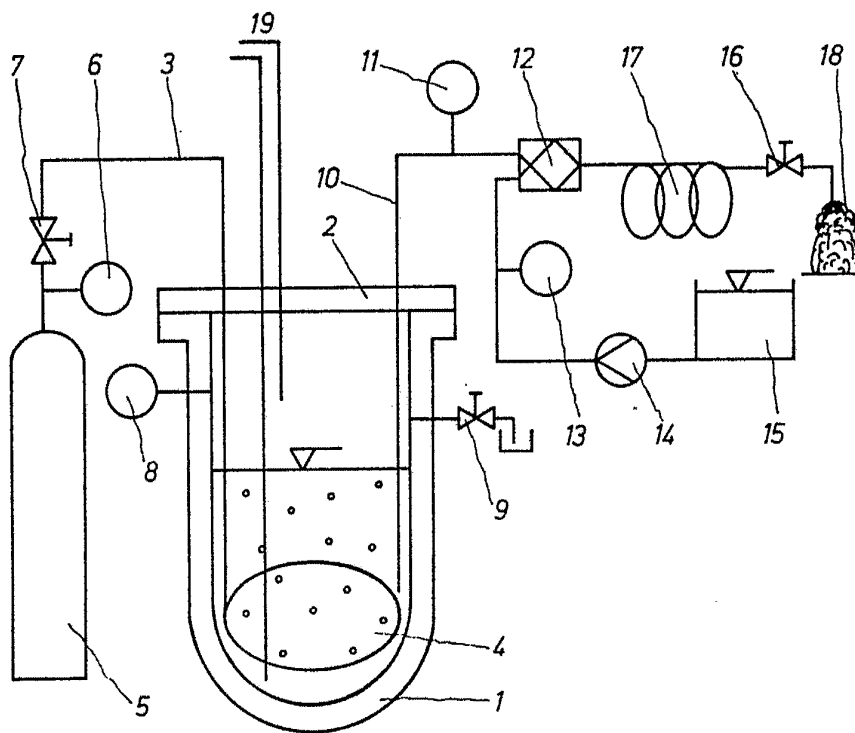


FIG. 1

VARIABLE

20 AGO. 1975

p. p. Firmador: L. García Fernández

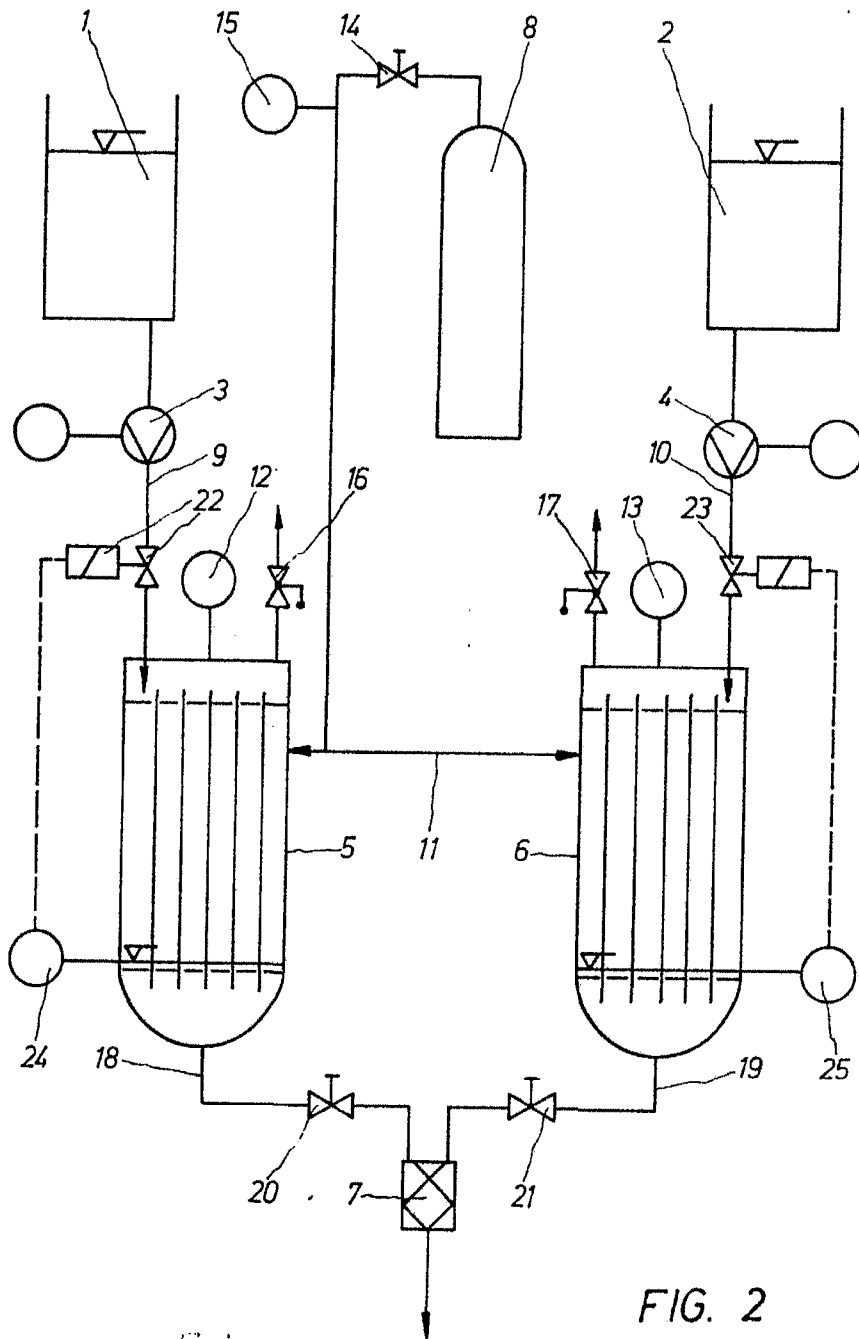


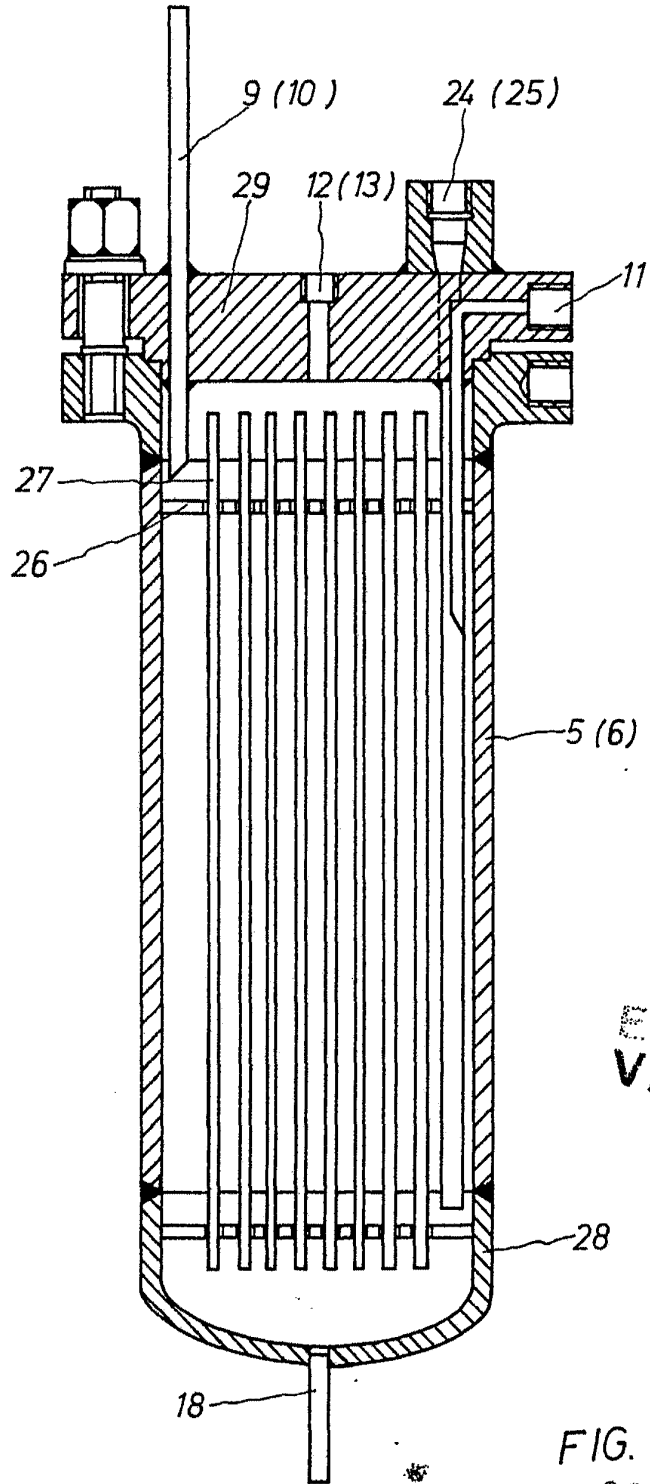
FIG. 2

PROCESO VARIABLE

20 AGO. 1975

Madrid.

INVENTOR Y MODELO  
por el inventor L. Guala Forcadell  
*[Signature]*



ESCALA  
VARIABLE

FIG. 3

Madrid 20 AGO 1974

INGENIEROS Y ARQUITECTOS  
L. GARCÍA FERRAZ