

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	19	A1
		21	1446102		
		22	FECHA DE PUBLICACION		
			18 MAR. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES 31 NUMERO P 25 12 170.4		32 FECHA 20 de marzo de 1.975	33 PAIS ALEMANIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SINTETICOS INORGANICO-ORGANICOS DUROS.			
71 SOLICITANTE (ES) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.			
72 INVENTOR (ES) Peter Markusch, Dieter Dieterich, Manfred Dietrich.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.			

Ya se conoce la obtención de materiales sintéticos de poliuretano o bien poliúrea a partir de poliisocianatos y compuestos con átomos de hidrógeno activos. Las propiedades de esta clase de polímeros se pueden variar en forma múltiple. La alta resistencia, elasticidad y resistencia al desgaste son unas propiedades especialmente apreciadas en estos productos. Por otro lado, la termoestabilidad y, en especial, la estabilidad de forma bajo temperaturas superiores a 120°C es solamente moderada. El empleo de estos productos como elementos para la construcción queda muy limitado debido a su inflamabilidad. Si bien, su inflamabilidad se puede reducir mediante la adición de inhibidores de la inflamación, sus propiedades mecánicas son generalmente afectadas desfavorablemente por esta razón.

Asimismo se conoce la obtención de materiales sintéticos de gel de ácido silícico inorgánico a partir de soluciones de silicatos alcalinos por la actuación de ácidos (potenciales), y que han alcanzado especial importancia como productos de cementación y revestimientos superficiales. También a base de silicatos se han producido materiales espumados ligeros. Estos productos presentan una alta estabilidad de forma bajo calor y son totalmente incombustibles. Sin embargo, son frágiles y de resistencia relativamente reducida. Como materiales espumados son sustancialmente incapaces de resistir cargas y desintegran bajo efectos de presión. Sería extremadamente deseable combinar las favorables propiedades de los materiales sintéticos inorgánicos y orgánicos entre sí y eliminar las propiedades desfavorables de ambos.

Por esta razón, no han faltado ensayos para la ob-

tención de materiales sintéticos combinados, sin que, sin embargo, se haya podido alcanzar la meta deseada.

5 Así, por ejemplo, se han mezclado poliuretanos con ácido silícico activo como material de carga y a continuación se ha vulcanizado. En forma similar, como cuando se emplea hollín altamente activo, se observa aquí un cierto efecto reforzador: suben la resistencia a la tracción y el módulo, el alargamiento a la rotura disminuye. Sin embargo, la presencia del ácido silícico no varía fundamentalmente
10 las propiedades del material.

Se trata aquí de sistemas difásicos heterogéneos relativamente bastos. El efecto alternante entre ambas fases es mínimo debido a la superficie límite relativamente pequeña, así como también debido a la diferente naturaleza
15 química de ambas fases.

Asimismo se ha propuesto el empleo del ácido silícico en forma de microfibras. El efecto reforzador aumenta aquí debido a la morfología específica, por otra parte, las zonas incoherentes resultan forzosamente mayores, por lo
20 que el efecto alternante químico entre ambas fases más bien disminuye. El carácter fundamental de un material sintético difásico heterogéneo basto se mantiene.

En la publicación alemana DOS 1 770 384 se ha propuesto hacer reaccionar una solución acuosa de un silicato
25 alcalino con un poliisocianato de bajo peso molecular, por ejemplo, 4,4'-difenilmetandiisocianato.

Con respecto a los isocianatos a emplear se hicieron, en detalle, las siguientes indicaciones:

30 "Poliisocianatos adecuados, que se pueden emplear en el procedimiento según la invención, son, por ejemplo,

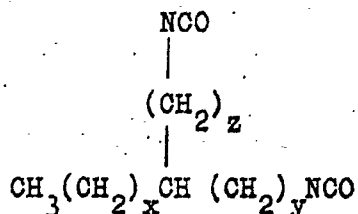
los diisocianatos orgánicos de la fórmula general:



5 donde R significa un resto orgánico divalente, por ejemplo, un resto alquileo, aralquileo o arileno. Tales restos pueden contener, por ejemplo, de 2 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de tales diisocianatos son: p-p'-difenilmetandiisocianato, fenilendiisocianato, clorofenilendiisocianato, tolilendiisocianato, m-xililendiisocianato, benzidindiisocianato, naftilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, decametilendiisocianato y tioldipropildiisocianato.

15 En igual forma se pueden emplear otros poliisocianatos, poliisotiocianatos y sus derivados. Asimismo son adecuados los diisocianatos de ácido graso de fórmula general:



20 donde x + y dan, en total, de 6 a 22 y z significa un número de 0 a 2, por ejemplo, isocianato-estearil-isocianato. De los compuestos anteriormente indicados demostró ser, en la realización práctica, el p-p'-difenilmetandiisocianato el más adecuado. El tolilendiisocianato, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-isómero es, asimismo, de fácil obtención y adecuado para su uso".

25 Según las enseñanzas de esta publicación, se emplean como soluciones acuosas de silicato alcalino preferen-

temente las soluciones de silicato sódico que se encuentran en el mercado. Sobre la proporción cuantitativa entre el isocianato a emplear y el silicato alcalino se hacen las siguientes indicaciones:

5 "Las proporciones relativas del silicato alcalino y del isocianato se pueden variar, con lo que, como anteriormente descrito, se obtienen productos de distintas propiedades físicas y probablemente de estructura química diferente.

10 Por lo general, es conveniente y deseable emplear un exceso de silicato, es decir, una cantidad superior a la cantidad estoquiométricamente equivalente al isocianato empleado. Por otra parte, es importante no emplear una cantidad tan pequeña, de manera que no se presente una reacción suficiente. Por ejemplo, al emplear p-p'-difenilmetandiisocianato (que se obtiene en el mercado con una concentración
15 de aproximadamente un 85 a 90 %, calculado sobre un peso molecular de 250), y silicato sódico con una proporción entre $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 2,0 a 2,3 se puede variar la proporción en peso entre silicato e isocianato en la zona entre 1:7,75 y
20 3:1".

Los poliisocianatos de baja viscosidad, ampliamente bifuncionales, arriba mencionados y empleados, son los mismos que se emplean, por lo general, en el sector de los materiales espumados de poliuretano y con los cuales en este terreno, por lo general, se logran resultados reconocidamente buenos. Para la obtención de un material sintético
25 combinado a base de poliisocianato y soluciones acuosas de silicato los poliisocianatos descritos, si bien, son fácilmente obtenibles, resultan sólo muy limitadamente adecuados.

30 Si se trabaja según las enseñanzas de la publica-

ción alemana DOS 1770 384, se aprecia que las mezclas de solución acuosa de silicato sódico y el difenilmetandiisocianato de baja viscosidad empleado forman unas emulsiones de partícula relativamente basta. Esta desventaja se puede
5 menguar mediante la adición recomendada de emulsionantes o bien estabilizadores de la espuma, con lo que las emulsiones primarias resultan de partícula algo más fina y estables, pero, sin embargo, el cuadro de propiedades resulta insatisfactorio; en especial, los materiales sintéticos combinados
10 obtenidos presentan una destacada fragilidad y reducida resistencia.

En especial, muestran los materiales espumados obtenidos según las enseñanzas conocidas considerables perturbaciones, tales como, por ejemplo, agrietamientos o rechupes en la estructura de la espuma; en parte, se hunde la
15 mezcla espumada, especialmente cuando se han de espumar cantidades mayores.

Para la fabricación industrial resultan poco adecuados los materiales espumados obtenidos empleando las materias primas descritas.
20

Según la publicación alemana DOS 2 227 147, se resuelven los problemas descritos empleando poliisocianatos que lleven grupos iónicos, que garantizan una mejor emulsionabilidad entre la fase orgánica e inorgánica, obteniéndose por las emulsiones de partículas más finas unos
25 materiales sintéticos inorgánico-orgánicos con mejores niveles de valores.

Un efecto similar se logra si los poliisocianatos empleados se modifican mediante grupos no iónicos-hidrófilos
30 (véase la publicación alemana DOS 2 325 090).

La desventaja de los dos procedimientos últimamente mencionados son, sin embargo,

- 1) la necesidad de someter los poliisocianatos usuales en el mercado a una ulterior reacción química, bajo circunstancias costosas, así como
- 2) la reactividad incrementada que va, por lo general, ligada a la hidrofilización y mayor sensibilidad con respecto a la humedad del aire.

En la publicación alemana DAS 2 310 559 se describe un hormigón espumado a base de silicato, poliisocianato y materiales de carga ligadores de agua. Si se procede según esta enseñanza, se obtienen, en la mayoría de los casos, materiales espumados con mayores pesos específicos en bruto ($> 100 \text{ kg/m}^3$), además, mediante el empleo simultáneo, necesario según la invención, de un material de carga sólido, se han de emplear otros dispositivos de dosificación y de mezcla, a los que, generalmente, se dispone para la fabricación de materiales espumados a partir de componentes exclusivamente líquidos.

La invención tiene el cometido de eliminar las desventajas arriba mencionadas en los materiales sintéticos combinados conocidos y, además, la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos duros, que tengan la ventaja de una alta tenacidad y resistencia, así como, en el caso de materiales espumados, garanticen su fabricación libre de problemas y presenten una estructura de células más regular. En especial, se han de hacer accesibles, en forma segura y económica de los poliisocianatos de fácil obtención y sin el empleo de materiales de carga ligadores de agua, materiales espumados ligeros inorgánico-orgánicos de alta ca-

lidad en las instalaciones de espumación usuales en el mercado.

5 El cometido se soluciona con los poliisocianatos que tienen mayor viscosidad y simultáneamente mayor funcionalidad puestos a disposición según la presente invención.

10 El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos duros, especialmente materiales espumados, compuestos de un material compuesto de polímero-gel de ácido polisilícico, presente como xerosol colcoide, mediante reacción de una solución acuosa de silicato con un poliisocianato, caracterizado porque como poliisocianato se emplea un poliisocianato líquido, orgánico, libre de grupos hidrófilos, con una viscosidad de, como mínimo, 400 cP/25°C, preferentemente 15 500 - 10000 cP/25°C, y una funcionalidad media superior a 2, efectuándose la reacción bajo ausencia de materiales de carga inorgánicos ligadores de agua.

20 Objeto de la invención son, además, los materiales sintéticos inorgánico-orgánicos de alta resistencia, elasticidad y estabilidad de forma bajo calor y difícil inflamabilidad, que se componen esencialmente de un material compuesto macroscópicamente homogéneo de producto de poliadición orgánico de alto peso molecular y silicato de alto peso molecular, obtenible según el procedimiento de la presente 25 invención arriba mencionado.

30 Respecto al criterio de la viscosidad, son adecuados todos los poliisocianatos con una viscosidad superior a 400 cP/25°C. Por razones de la técnica de elaboración se dará preferencia, sin embargo, a un margen de viscosidad entre 500 y 10000, especialmente entre 800 y 6000 cP/25°C. Si

los poliisocianatos empleados fuesen de alta viscosidad, resinosos o hasta sólidos, se puede ajustar la viscosidad deseada mediante adición de poliisocianatos de baja viscosidad y/o disolventes orgánicos inertes. Tales poliisocianatos de alta viscosidad, resinosos o sólidos son productos adecuados según la presente invención, siempre que como soluciones (diluídas) tengan una viscosidad superior a 400 cP/25°C y el componente poliisocianato una funcionalidad > 2.

10 Poliisocianatos orgánicos líquidos, libres de grupos hidrófilos, adecuados, que como tales cumplan los criterios respecto a viscosidad y funcionalidad, son especialmente los polifenil-polimetilen-poliisocianatos de fácil obtención industrial, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación. Aquí se puede ajustar la viscosidad exigida de más de 400 cP/25°C, por ejemplo, simplemente mediante el ajuste de una proporción entre anilina y formaldehído adecuada, o bien, en caso de que el producto fosgenizado no presente la alta viscosidad exigida, mediante parcial separación por destilación de los productos de dos núcleos. Naturalmente, también son excelentemente adecuados otros productos de fosgenación de condensados de arilamina-aldehído.

25 Representantes de esta clase son, por ejemplo, los productos de fosgenación de condensados de anilina y aldehídos o cetonas, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiroaldehído, acetona, metiletilacetona, etc. Además, son adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilinas sustituidas por alquilo en el núcleo, especialmente
30 toluidinas con aldehídos o cetonas, tales como, por ejemplo,

formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, acetona, metil-
etilcetona.

5 Tales poliisocianatos son especialmente preferen-
tes para el procedimiento de la presente invención. Su fun-
cionalidad se encuentra preferentemente entre 2,2 y 3. El
contenido en 2 núcleos asciende preferentemente a menos de
un 50 %. Asimismo son bien adecuadas las soluciones de los
isocianatos de residuos en poliisocianatos monómeros. Bajo
isocianatos de residuos se han de entender especialmente
10 los residuos de destilación de alta viscosidad, resinosos
o sólidos, tal y como se obtienen, por ejemplo, en la fa-
bricación industrial de toluilendiisocianato, difenilmetan-
diisocianato o hexametilendiisocianato.

15 Tales isocianatos de residuo, cuya funcionalidad
media es siempre de > 2 , preferentemente 2,2 - 3, se pueden
llevar a la viscosidad necesaria para la elaboración me-
diante mezcla con, por ejemplo, diisocianatos de baja visco-
sidad usuales en el mercado. Asimismo, son adecuadas las
mezclas de los isocianatos de residuo entre sí, siempre que
20 resulten productos líquidos, así como las soluciones de re-
siduos altamente viscosos o sólidos en disolventes orgáni-
cos inertes. Un modo de trabajo preferente consiste en em-
plear como disolventes orgánicos inertes aquéllos que tie-
nen un punto de ebullición de -25 hasta $+80^{\circ}\text{C}$ y que se pue-
den emplear en la fabricación de materiales espumados según
25 la presente invención como agentes de propulsión.

30 Un grupo ulterior de poliisocianatos bien adecua-
dos son los así llamados poliisocianatos modificados, no
debiéndose entender entre éstos los prepolímeros o semipre-
polímeros usuales. Más bien se trata aquí de poliisocianatos

que llevan grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret.

Poliisocianatos adecuados para tal modificación son, por ejemplo: los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, (publicación alemana DAS 1 202 785, patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triiisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874 430 y 848 671, así como los arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen en la publicación alemana DAS 1 157 601 (patente US 3 277 138).

La modificación de tales poliisocianatos se efectúa en forma en sí conocida bien térmica y/o catalíticamente, en caso dado bajo empleo simultáneo de, por ejemplo, aire, agua, uretanos, alcoholes, amidas o aminas.

También se pueden emplear como agentes de modificación los alcoholes de bajo peso molecular monofuncionales (preferentemente con 1 - 12 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, n- e iso-propanol, butanol, hexanol, alcohol n-octílico, alcohol dodecílico), siempre que los grupos uretano que se forman se puedan transformar, por ulterior reacción con isocianato existente, en grupos alofanato y, de esta manera, no se reduzca en medida indeseada la funcionalidad del poliisocianato modificado resultante.

Mediante tales modificaciones se garantiza, partiendo de poliisocianatos de baja viscosidad, la viscosidad necesaria según la presente invención de más de 400 cP/20°C; en ningún caso se debiera, sin embargo, al emplear los mencionados agentes de modificación, seleccionar el grado de modificación tan alto, de manera que los poliisocianatos resultantes obtengan carácter hidrófilo. Con las reducidas cantidades usuales en la práctica de agente modificador de bajo peso molecular empleado inferior a un 10 % en peso, referido al poliisocianato, se obtienen, por lo general, poliisocianatos que no tienen propiedades hidrófilas. Especialmente preferentes son los productos de adición de los poliisocianatos consigo mismo, tales como uretdionas, isocianuratos, carbodiimidias, que se obtienen fácilmente de poliisocianatos monómeros bajo aumento del peso molecular y que cumplen el criterio de una viscosidad mínima de 400 cP/25°C. Por lo general, es totalmente suficiente si esta formación de producto de adición se desarrolla con un porcentaje reducido, por ejemplo, un 5-30 %, referido a la cantidad total, para alcanzar el margen de viscosidad deseado.

Bajo "poliisocianatos libres de grupos hidrófilos"

se han de entender aquellos poliisocianatos que no contienen ni un centro iónico ni un grupo transformable por una base en un centro iónico (por ejemplo, un grupo OH fenólico), ni contengan un resto oligo- o poliéter hidrófilo ni un
5 resto oligo- o policarbonato hidrófilo. Una agrupación uretano, úrea, biuret, alofanato, éster, éter o acetal no es, sin embargo, ningún grupo hidrófilo en el sentido de esta definición.

Poliisocianatos adecuados para el procedimiento
10 de la presente invención, si bien menos preferentes, son los semi-prepolímeros o bien prepolímeros obtenibles según el así llamado procedimiento de poliadición de isocianato, siempre que no contengan grupos hidrófilos y cumplan los
15 criterios según la presente invención respecto a viscosidad y funcionalidad.

Los semi-prepolímeros o bien prepolímeros, que se pueden obtener por reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto
20 al isocianato, ya se han descrito múltiples veces y son conocidos por el especialista. Como compuestos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto al isocianato entran en consideración, por ejemplo, alcoholes, glicoles o también polioles de mayor peso molecular, mercaptanos, ácidos carboxílicos, aminas, úreas y amidas. Sin embargo, no
25 se deberán emplear cantidades mayores de compuestos polihiproxi de alto peso molecular con reducida temperatura de vitrificación para no influenciar la dureza exigida en los productos.

Tales prepolímeros deberán presentar en todos los
30 casos aún grupos isocianato en posición final, pero, sin em-

bargo, ningún centro hidrófilo, que produzca con respecto a productos comparables sin el centro hidrófilo una mayor compatibilidad con agua.

5 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 ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en 10 lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, 15 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 aceláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, 20 anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, 25 tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol.

Como prepolímeros son especialmente adecuados los productos de reacción de poliisocianatos con alcoholes mono- o polivalentes.

30 Al emplear sólo monocalcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, n-butanol se deberá

prestar atención a que se empleen poliisocianatos con una funcionalidad >2 , y/o con la prepolimerización también se desarrolle la alofanatización, isocianuratización u otras reacciones aumentadoras de la funcionalidad. En todos los casos, ha de estar garantizado que la funcionalidad media de los prepolímeros resultantes sea > 2 .

Mediante la prepolimerización efectuada en la forma usual se obtienen prepolímeros que frecuentemente tienen una viscosidad superior a 2000 cP y, a veces, hasta 100.000 cP/25°C y más. En los casos donde tales altas viscosidades sean desventajosas para la ulterior elaboración se puede reducir la viscosidad mediante adición de isocianatos de baja viscosidad, o también mediante disolventes inertes.

Poliisocianatos especialmente preferentes según la presente invención son, sin embargo, los residuos de destilación líquidos de los polifenil-polimetilen-poliisocianatos ya mencionados con una viscosidad de 400-10.000 cP/25°C, preferentemente 500-5000 cP/25°C, cuya funcionalidad media es superior a 2.

Bajo soluciones acuosas de silicatos alcalinos se han de entender las soluciones denominadas generalmente como "silicatos" de silicato de sodio y/o de potasio en agua. También se pueden emplear soluciones industriales en bruto, que adicionalmente pueden contener, por ejemplo, silicato de calcio, silicato de magnesio, boratos y aluminatos. La proporción molar Me_2O/SiO_2 (Me = metal) no es crítica y puede oscilar entre los límites usuales; preferentemente ascenderá a 4 - 0,2, especialmente 1,5 - 0,3. El contenido de agua del material sintético obtenido primeramente por reacción con el prepolímero-ionómero tiene un papel se-

cundario, ya que no molesta o porque se puede retirar fácilmente por secado, por lo que se puede emplear sin impedimento alguno silicato de sodio neutro, del que se pueden preparar soluciones al 25 - 35 % en peso. Preferentemente se emplean, sin embargo, soluciones de silicato al 32 - 54 % en peso, que con sólo una alcalinidad suficiente presentan la viscosidad inferior a 500 Poise necesaria para una elaboración libre de problemas. También se pueden emplear soluciones de silicato amónico, por ejemplo, soluciones de silicato de guanidinium, sin embargo, éstos tienen menos preferencia. Se puede tratar tanto de soluciones verdaderas como también de soluciones coloides.

La selección de la concentración depende, ante todo, del producto final deseado. Materiales compactos y de células cerradas se preparan preferentemente con soluciones de silicato concentradas que, en caso necesario, se ajustan a una baja viscosidad mediante la adición de hidróxido alcalino. De esta manera se pueden preparar soluciones al 40 - 70 % en peso. Por otra parte, para la obtención de materiales espumados ligeros de poros abiertos se da preferencia a las soluciones de silicato con un contenido del 20 - 40 % en peso, para lograr así viscosidades bajas, tiempos de reacción suficientemente largos y pesos específicos bajos. También al emplear materiales de carga inorgánicos de partícula fina en grandes cantidades se da preferencia a soluciones de silicato con un contenido del 20 - 45 %.

La obtención de los materiales sintéticos inorgánico-orgánicos según la presente invención es sencilla. Tan sólo es necesario mezclar homogéneamente el poliisocianato líquido con la solución de silicato alcalino acuosa, con lo

que se presenta, en la mayoría de los casos, inmediatamente el endurecimiento de la mezcla. Las mezclas son típicas emulsiones de partícula fina o bien soles. No son ópticamente claras, sino, en la mayoría de los casos, opacas o bien blanco lechoso. En ellas parece estar preformado el ulterior xerosol.

La mezcla de los componentes no es estable. Los así llamados "tiempos de procesamiento", durante los elaborables las mezclas, dependen, ante todo, de la reactividad del poliisocianato, de la cantidad total de endurecedor de silicato liberado, así como de la concentración de la solución de silicato. Estas ascienden entre 0,2 segundos hasta unas 15 horas.

Tienen preferencia tiempos de procesamiento desde aproximadamente 1 segundo hasta unos 20 minutos.

De ésto se saca la conclusión de que, por lo general, la mezcla se efectúa inmediatamente antes de la conformación.

La obtención de los nuevos materiales compuestos de polímero-gel de ácido silícico se puede realizar según tecnologías fundamentalmente conocidas, por ejemplo, en la forma en que se obtienen poliuretanos colados o espumados. Como, sin embargo, los tiempos de procesamiento en la mayoría de los casos son inferiores y la reacción, a veces, se desarrolla ya a -20°C en forma espontánea están trazados límites a las posibilidades de una obtención discontinua. Esta entra prácticamente sólo en consideración para la fabricación de pequeñas piezas conformadas con un máximo de 10 kg. Con preferencia, se mezclan los componentes según la tecnología usual para la obtención de materiales espumados

de poliuretano en forma continua en una cámara mezcladora de reducido tiempo de residencia y a continuación se endurece bajo conformación. Para ello se vierte la mezcla líquida o pastosa, por ejemplo, en moldes, se aplica sobre superficies o se rellena en huecos, grietas, intersticios y similares.

En la mezcla puede oscilar la proporción entre poliisocianato y silicatos alcalinos entre amplios límites, por ejemplo, entre 90 a 10 hasta 10 a 90. Preferentemente se encuentra la proporción entre el poliisocianato y el silicato alcalino entre 75 a 25 y 15 a 85. Propiedades de uso óptimas, especialmente una alta capacidad de aislamiento así como elevada elasticidad, estabilidad de forma bajo calor e ininflamabilidad se logra con una proporción de mezcla de 60 a 40 hasta 18 a 82.

Este margen tiene, por lo tanto, especial preferencia. De las proporciones cuantitativas indicadas se desprende que para la obtención de este material compuesto de polímero-gel de ácido silícico la proporción cuantitativa entre poliisocianato y solución de silicato alcalino no es crítica. Esto es especialmente ventajoso, ya que en la fabricación continua a través de aparatos transportadores y cámaras mezcladoras no se precisa prestar atención a una dosificación exacta. Así, se pueden emplear instalaciones de transporte robustas, tales como bombas de engranajes o bombas de tornillos sinfín excéntricos.

La actividad de la mezcla de reacción se puede ajustar mediante la proporción entre isocianato-silicato así como mediante el empleo simultáneo de catalizadores.

Productos con reducido contenido en silicato, por

ejemplo, entre un 10 y 30 % se preparan preferentemente cuando las propiedades del polímero orgánico están en primer plano y la proporción de silicato se precisa, por ejemplo, para la mejor ligazón de los materiales de carga, especialmente de los así llamados tipos inactivos, tales como creta, espato pesado, yeso, anhidrita, arcilla, caolina.

Además, el empleo de reducidas cantidades de soluciones de silicato entran en consideración cuando un prepolímero de isocianato se ha endurecer con agua a un material sintético homogéneo libre de poros. Ya que, como es sabido, la reacción de los grupos NCO con agua transcurre bajo desarrollo de CO_2 , prácticamente solamente se puede aprovechar para la fabricación de materiales espumados. También al emplear soluciones de silicato en recetas de elastómero usuales no se puede evitar la formación de poros debido al CO_2 desarrollado. Por el contrario, la reacción de poliisocianatos con soluciones de silicato alcalino concentrado, que, en caso dado, se pueden alcalizar, conduce a un producto con formación de poros considerablemente reducida y con proporciones cuantitativas ajustadas entre sí, que se pueden calcular empíricamente con facilidad, conduce a un material totalmente libre de burbujas "alargado con agua" o bien "reticulado con agua". De esta manera se obtienen poliúreas homogéneas de alta calidad mediante un simple procedimiento directo libre de disolventes.

Un alto contenido en silicato, por ejemplo, 70-90 % en peso, será deseable cuando se desean esencialmente las propiedades de un material sintético de silicato inorgánico, especialmente estabilidad a altas temperaturas y total incombustibilidad. En este caso, la función del poliisocianato

es también la de un endurecedor no volátil, cuyo producto de reacción es un polímero de alto peso molecular, que reduce la fragilidad del producto. Debido al efecto elastificante los prepolímeros de poliisocianato son especialmente superiores a los endurecedores usuales a base de ácido. Los tiempos de endurecimiento ascienden aquí, por lo general, según disminuye el contenido en grupos NCO. Sin embargo, naturalmente es también posible emplear poliisocianatos, especialmente aquéllos que no actúan suficientemente endurecedores, en combinación con endurecedores disociadores de ácido. En este caso, actúan los productos de reacción de los poliisocianatos, ante todo, como componente elastificante.

Las mezclas de poliisocianatos y soluciones acuosas de silicato, que contienen más de un 50 % de agua, se emplean preferentemente para la obtención de capas delgadas, por ejemplo, revestimientos de superficies o masillas, adhesiones, masas para hermetizar grietas y, en especial, para la fabricación de materiales espumados.

En la fabricación de materiales espumados según el procedimiento de la presente invención se recomienda, también al emplear NCO-prepolímeros suministradores de dióxido de carbono, el empleo simultáneo de agentes de propulsión. Aquí se trata de líquidos inertes con el margen de ebullición entre -25°C y $+80^{\circ}\text{C}$. Preferentemente los puntos de ebullición de los agentes de propulsión se encuentran entre -15°C y $+40^{\circ}\text{C}$. Los agentes de propulsión serán preferentemente insolubles en la solución de silicato. Los agentes de propulsión se emplean, referido a la mezcla de reacción, en cantidades entre 0 y 50 % en peso, preferentemente

entre 2 y 30 % en peso.

Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, metanol, etanol, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluortriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además, butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos, tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agentes de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453 a 455 y 507 a 510.

Según la presente invención se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquéllos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, 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'-dimetilaminoetilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil-dietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol.

Aminas terciarias que llevan átomos de hidrógeno

activos con relación a los grupos isocianato, como catali-
zadores, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanol-
amina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-di-
metiletanolamina, así como sus productos de reacción con
5 óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/u óxido
etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, ade-
más, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y
como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 229
10 290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietil-
aminometil-tetrametil-disiloxano.

Como catalizadores entran también en consideración
las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraal-
quilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos, tales como
15 hidróxido sódico, los alquifenolatos, tales como fenolato
sódico o los alcoholatos alcalinos, tales como metilato só-
dico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexa-
hidrotriazinas.

Según la presente invención se pueden emplear tam-
20 bién como catalizadores los compuestos orgánicos de metal,
especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

Como compuestos orgánicos de estaño entran prefe-
rentemente en consideración las sales de estaño(II) de áci-
dos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato
25 de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de es-
taño(II) y las sales dialquilestannosas de ácidos carboxíli-
cos, tales como, por ejemplo, diacetato dibutil-estánico,
dilaurato dibutilestánico, maleato dibutilestánico o diace-
tato dioctilestánico.

30 Otros representantes de catalizadores a emplear

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

Los catalizadores se emplean, por regla general, en 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 respecto a los isocianatos, con un peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención se pueden emplear también aditivos tensioactivos (emulsionantes y estabilizadores de la espuma). Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de los sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido estearínica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como el ácido dodecylbencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo, en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en la patente US 2 764 565.

Según la presente invención se pueden emplear, 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 conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y colorantes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfosfato o fosfato o polifosfato amónicos, además, estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y agentes atmosféricos, plastificantes, sustancias de efecto fungiestático y 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 células, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibitoras 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 *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 103 a 113.

De especial importancia y, por lo tanto, preferente como aditivo, que mejoran el comportamiento contra la inflamación de tales materiales sintéticos, se emplean aquí, además de los inhibidores de la inflamación usuales, especialmente las parafinas halogenadas y las sales inorgánicas del ácido fosfórico, pirofosfórico, metafosfórico o polifosfórico.

La obtención según la presente invención de los materiales espumados se realiza fundamentalmente mezclando

en un dispositivo mezclador de trabajo discontinuo o continuo los componentes de reacción arriba descritos en una sola o en varias etapas entre sí y dejando espumar y solidificar la mezcla formada, en la mayoría de los casos, fuera del dispositivo mezclador en moldes o sobre sustratos adecuados. Aquí se puede alcanzar la temperatura de reacción que se encuentra entre unos 0°C y 200°C, preferentemente entre 30°C y 160°C, bien precalentando uno o varios de los componentes de la reacción ya antes del proceso de mezcla o calentando el mismo aparato mezclador o calentando la mezcla de reacción preparada después de su mezcla. Naturalmente son adecuadas las combinaciones de éstos u otros procedimientos para la graduación de la temperatura de reacción. En la mayoría de los casos, se desarrolla durante la misma reacción calor suficiente, de manera que la temperatura de reacción, una vez comenzada la reacción o bien el espumado, puede ascender a valores superiores a 30°C.

Los componentes de reacción se pueden hacer reaccionar también según el conocido procedimiento de una sola etapa, el procedimiento de prepolímero o el procedimiento de semiprepolímero, empleándose frecuentemente instalaciones mecánicas, por ejemplo, aquéllas que se describen en la patente US 2 764 565. Detalles sobre las instalaciones de elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en el manual Kunststoff-Handbuch, tomo VI, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

Materiales sintéticos de calidad especialmente alta se obtienen según el procedimiento de la presente inven-

ción cuando el endurecimiento se efectúa a temperaturas superiores a 20°C, especialmente 30 - 100°C. En especial, en las combinaciones de poliisocianatos con un 10 - 40 % de grupos NCO y soluciones de silicato alcalino se libera también sin aplicación de calor desde el exterior tanto calor que el agua contenida empieza a evaporar. En el interior de los bloques de material espumado se pueden alcanzar temperaturas superiores a 100°C.

Parece ser que bajo tales circunstancias se desarrollan unos efectos alternos especialmente destacados o bien una unión especialmente íntima entre el polímero inorgánico y orgánico, de manera que se obtienen materiales que, por una parte, son duros, pero, por otra parte, altamente elásticos y, por lo tanto, extraordinariamente insensibles al impacto y estables a la rotura.

Siempre que la cantidad de calor desarrollada en la reacción entre los componentes no sea suficiente, se puede realizar la mezcla, sin más, a temperatura más elevada, por ejemplo, entre 40 y 100°C. En casos especiales se puede mezclar también por encima de los 100°C y hasta unos 150° bajo presión, de manera que al salir el material se presenta una destensión bajo formación de espuma.

Naturalmente, se puede trabajar para la obtención de materiales espumados a temperatura más alta también con agentes de propulsión de puntos de ebullición más altos, por ejemplo, hexano, dicloroetano, tricloroetano, tetraclorocarbono, bencina ligera como aditivos. Sin embargo, la función del agente de propulsión puede ser asumida por el agua contenida en la mezcla. Asimismo, pueden polvos de metal fino, tales, como, por ejemplo, calcio, magnesio, aluminio o cinc,

por desarrollo de hidrógeno con silicato alcalino suficiente, actuar como agentes de propulsión ejerciendo éstos simultáneamente un efecto endurecedor y reforzador.

5 Los materiales espumado se pueden preparar también con ayuda de gases inertes, especialmente aire. Por ejemplo, uno de los dos componentes de reacción se puede preespumar con aire y, después, mezclar con el otro. Asimismo se puede lograr una mezcla de los componentes, por ejemplo, con ayuda de aire a presión, de manera que se forma
10 directamente una espuma que endurece a continuación bajo conformación.

Las propiedades de los materiales espumados que se forman, por ejemplo, su peso específico en estado húmedo, depende algo de la receta dada, de los detalles del proceso
15 de mezcla, por ejemplo, forma y velocidad del agitador, desarrollo de la cámara mezcladora, etc., así como de la temperatura de reacción seleccionada al iniciarse la espumación. Esta puede variar entre 0,005 y 0,6 g/cm³, obteniéndose, en la mayoría de los casos, pesos específicos en
20 la espuma fresca húmeda entre 0,02 y 0,4 g/cm³. Las espumas secadas pueden tener carácter de poros cerrados o abiertos, en la mayoría de los casos son, sin embargo, de poros ampliamente abiertos y presentan pesos específicos entre 0,01 y 0,2 g/cm³.

25 Por el comportamiento de las mezclas de reacción se presentan para el procedimiento de la presente invención múltiples posibilidades de aplicación y, por lo tanto, terrenos de aplicación, de los cuales se bocetan algunos a continuación como ejemplo. La posibilidad de poder dejar el agua
30 contenida en las mezclas a endurecer bien como componente

deseado en la espuma o bien proteger la espuma mediante recubrimiento adecuado contra la salida de agua, o eliminar total o parcialmente el agua mediante procesos de secado adecuados, por ejemplo, armario secador, aire caliente, 5 calentamiento por infrarrojos, ultrasonido o efectos de alta frecuencia se puede seleccionar para cada caso según las metas de la técnica de aplicación deseadas.

La mezcla de reacción conteniendo agente de propulsión se puede aplicar, por ejemplo, sobre sustratos calientes, fríos o también irradiados por rayos infrarrojos o 10 de alta frecuencia y después de pasar el dispositivo mezclador pulverizarse con aire comprimido o también por el procedimiento "airless" pulverizarse sobre estos sustratos donde puede espumar y endurecer dando así un recubrimiento 15 llenador o aislante o inhibidor de la humedad. La mezcla de reacción espumante se puede comprimir, colar o inyectar en moldes fríos o calentados y dejar endurecer en estos moldes, bien sean moldes de relieve o macizos o huecos, en caso dado por fundición de centrifugación a temperatura ambiente o a temperaturas hasta 200°C, en caso dado bajo presión. Aquí es posible el empleo simultáneo de elementos reforzadores, bien sean alambres inorgánicos y/u orgánicos o 20 bién metálicos, fibras, vellones, materiales espumados, tejidos, armazones, etc. Esto se puede efectuar, por ejemplo, por el proceso de impregnación de esteras de fibras o por procedimientos, según los cuales, por ejemplo, mediante un 25 dispositivo de inyección, las mezclas de reacción y las fibras de refuerzo se aplican conjuntamente en el molde. Las piezas conformadas así obtenibles se pueden emplear como 30 elementos de construcción, por ejemplo, en forma de piezas

conformadas tipo sandwich obtenidas directamente o ulterior-
mente por laminación con metal, vidrio, material sintético,
etc., en caso dado espumadas, siendo de gran ventaja el fa-
vorable comportamiento contra la inflamación en estado hú-
medo o seco. Asimismo, se pueden emplear también como cuer-
pos huecos, por ejemplo, como recipientes, para mercancías
a mantener, en caso dado, húmedas o frías, como materiales
filtrantes o intercambiadores, como soportes para cataliza-
dores o sustancias activas, como elementos de decoración,
componentes de muebles o rellenos de huecos, Asimismo se
pueden emplear como lubricantes o refrigerantes altamente
solicitables o soportes para los mismos, por ejemplo, en el
prensado por extrusión de metales. También se ha de tener
en consideración una aplicación en el terreno de la fabri-
cación de modelos y moldes, así como para la obtención de
moldes para la colada de metales.

Un modo de trabajo preferente consiste en dejar
que el proceso de espumación vaya a mano con el endureci-
miento preparando, por ejemplo, en una cámara mezcladora la
mezcla de reacción y dosificando simultáneamente el agente
de propulsión de fácil volaticidad, tal como diclorodifluór-
metano, triclorofluórometano, butano, isobutileno, cloruro
de vinilo, de manera que mediante selección adecuada de la
temperatura de la mezcla la mezcla de reacción saliente de
la cámara de mezclado espume simultáneamente por evaporación
del agente propulsor y endurezca por los efectos del endure-
cedor, fijándose la espuma que se forma y que, en caso dado,
contiene además emulsionantes y estabilizadores de la espu-
ma y demás agentes auxiliares. Además, la mezcla de reac-
ción, por lo pronto aún líquida, se puede propulsar a una
espuma mediante introducción de gases que, en caso dado, es-

tán bajo presión, tales como aire, metano, CF_4 , gases nobles, que se lleva a la forma deseada y, de esta manera, se endurece. También se puede proceder en forma correspondiente transformando primeramente la solución de silicato o bien
5 de poliisocianato que, en caso dado, contiene estabilizadores de la espuma, tales como agentes de reticulación, formadores de espuma, emulsionantes y, en caso dado, ulteriores materiales de carga orgánicos o inorgánicos o diluyentes, mediante gasificación en una espuma y mezclar esta espuma
10 entonces en un dispositivo mezclador con el contracomponente y, en caso dado, el endurecedor y dejar que endurezca a continuación.

Según un modo de trabajo preferente se mezcla la solución del poliisocianato en agente de propulsión líquido
15 con la solución acuosa de silicato alcalino y se endurece así bajo espumación.

En lugar de agentes de propulsión se pueden emplear también cuerpos huecos de partícula fina inorgánicos u orgánicos, tales como perlas huecas de gas propulsor de
20 materiales sintéticos, paja y similares para la obtención de los materiales espumados.

Las espumas así obtenibles se pueden emplear en estado seco o húmedo, en caso dado después de un proceso de compresión o de tratamiento térmico, en caso dado bajo presión, como materiales aislantes, rellenos de huecos, materiales de embalaje, materiales de construcción con buena
25 estabilidad a los disolventes y buen comportamiento contra la inflamación. Asimismo se pueden emplear como elementos de construcción ligera en forma de sandwich, por ejemplo,
30 como capas de cobertura metálicas en la construcción de edi-

ficios, vehículos y aviones.

De interés muy especial son los materiales espumados inorgánico-orgánicos ligeros obtenibles según el procedimiento de la presente invención con un peso específico en bruto de 10-80 kg/m³.

Como componentes de partida se emplean aquí preferentemente soluciones de silicato alcalino libres de materiales de carga y poliisocianatos donde, para lograr favorables propiedades contra la inflamación, el componente inorgánico-acuoso se emplea en un exceso en peso y para alcanzar los pesos específicos bajos deseados, en la mayoría de los casos, se emplean simultáneamente agentes de propulsión, por ejemplo, agua, hidrocarburos halogenados o sustancias disociadoras de gas, por ejemplo, H₂O₂. En presencia de catalizadores y estabilizadores se pueden obtener así con las máquinas de espumación conocidas en la tecnología de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, con técnica de impulsión por bombas de émbolo de alta presión y mezcla por el principio de contrainyección en una cámara mezcladora o también con la técnica de impulsión de bombas de engranaje de baja presión y mezcla con mecanismos agitadores, unos materiales espumados inorgánico-orgánicos, que debido a sus excelentes propiedades contra la inflamación así como buenas propiedades amortiguadoras del calor, son de especial interés como materiales asilantes ligeros para el sector de la construcción.

El excelente comportamiento contra la inflamación se puede mejorar mediante la adición de agentes inhibidores de la inflamación, especialmente, sin embargo, mediante el empleo simultáneo de soluciones inorgánico-acuosas de sal

o suspensiones de, por ejemplo, fosfatos alcalinos, amóni-
cos o alcalinotérreos, soluciones de úrea, ácido fosfórico,
etc., pudiendo algunos de los compuestos mencionados, espe-
cialmente los fosfatos ácidos así como el mismo ácido fos-
fórico asumir adicionalmente la función de un endurecedor
5 para la solución de silicato alcalino empleada generalmente
en exceso.

Tales materiales espumados se pueden obtener como
mercancía en forma de bloques por procedimientos continuos
10 o discontinuos, según la técnica de banda de transporte
doble como mercancía en placas laminada o sin laminar o tam-
bién directamente preparar en el lugar de obra con ayuda
de las mencionadas técnicas mezcladoras o también según téc-
nicas mezcladoras primitivas arbitrarias.

Para el terreno constructivo en el sector de la
15 construcción se pueden obtener materiales de construcción
ligeros de calidad especialmente alta espumando las mezclas
de granulados inorgánicos de bajo peso específico en bruto,
tales como, por ejemplo, vidrio hinchado, arcilla hinchada,
20 pizarra, piedra pómez, etc., con los materiales espumados
ligeros arriba mencionados.

Se presentan aquí, en primer plano, con respecto
al comportamiento contra la inflamación, las propiedades
inorgánicas, la simple tecnología, el buen aislamiento térmico
25 así como la posibilidad de espumar capas de cobertura
directamente en la etapa de fabricación, así como las pro-
piedades de los materiales espumados orgánicos a base de
isocianato.

De esta manera, se pueden fabricar elementos de
30 paredes y fachadas racionales, que debido a las reducidas

proporciones orgánicas en el conjunto total alcanzan la clase de los materiales de construcción no combustibles (A 2) según DIN 4102.

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

10 También se pueden incorporar en la mezcla de reacción a espumar, mientras aún está líquida, partículas orgánicas y/o inorgánicas capacitadas para espumar o ya espumadas, por ejemplo, arcilla soplada, vidrio soplado, madera, popkorn, corcho, perlas huecas de materiales sintéticos, por ejemplo, polímeros de cloruro de vinilo, polietileno, polímeros de estireno o partículas de material espumado de 15 éste o también hacer espumar, por ejemplo, polímeros de polisulfona, poliepóxido, poliuretano, úrea, formaldehído, fenolformaldehído, poliimida, y, de esta manera, obtener materiales aislantes que se destacan por su buen comportamiento contra la inflamación.

20 Cuando a una mezcla de soluciones de silicato acuosas conteniendo, en caso dado, aditivos inorgánicos y/u orgánicos y los endurecedores a una temperatura previamente dada se les agrega simultáneamente agentes de propulsión capacitados para evaporar o formar gas a estas temperaturas, 25 por ejemplo, un hidrocarburo (halogenado), entonces la mezcla, por lo pronto líquida, que se forma no sólo se puede emplear para la obtención de materiales espumados unitarios o materiales espumados conteniendo materiales de carga espumados o sin espumar, sino que, con ella, también se pueden 30 espumar vellones, tejidos, rejillas, piezas de construcción

u otras estructuras permeables de material espumado, de manera que, de esta manera, se obtienen materiales espumados compuestos con propiedades especiales, por ejemplo, un comportamiento favorable contra el incendio, que se pueden emplear, en caso dado, directamente como elementos de construcción en el sector de la construcción, de los muebles, de los vehículos y aviones.

Los materiales espumados de la presente invención se pueden mezclar con el terreno en forma de grumos, en caso dado con abonos y agentes protectores de las plantas, para mejorar así su consistencia agraria. Las espumas con alto contenido en agua se pueden emplear como sustrato para la multiplicación de brotes, plántones y plantas o flores de corte. Mediante espolvoreo de las mezclas sobre terreno intransitable o sueltos, tales como dunas o pantanos, se puede lograr una eficaz solidificación, que puede ser accesible después de breve tiempo o bien ofrece una protección contra la erosión.

Asimismo es interesante espolvorear las mezclas de reacción propuestas en caso de incendio o de catástrofes sobre un objeto a proteger, donde el agua contenida no puede fluir de la superficie del cuerpo a proteger o evaporarse prematuramente, dándose así una protección especialmente eficaz contra los incendios o bien protección contra el calor o irradiación, ya que la mezcla endurecida, mientras aún contenga agua, no se puede calentar considerablemente por encima de los 100°C o bien absorbe la radiación infrarrojo o nuclear.

Debido a la buena capacidad de pulverización pueden formar las mezclas, pulverizándolas, por ejemplo, sobre

tejidos, otras superficies, rejillas o también sólo sobre paredes, unas paredes protectoras eficaces y capas protectoras en la minería en caso de accidente o también en los trabajos rutinarios. Aquí es de especial importancia que el endurecimiento se presenta después de breve tiempo.

Asimismo, se pueden emplear las mezclas espumables en la construcción de edificios, en la construcción de canales y en la construcción de calzadas para formar paredes, iglús, hermetizaciones, para rellenar grietas, para enfoscarse, fundamentar, aislar, decorar, como material de recubrimiento, de piso y de capas. Su empleo como aglutinante o mortero o masa de colada, en caso dado en moldes llenados, donde entran materiales de carga orgánicos o inorgánicos en consideración, es asimismo de tener en consideración.

Como los materiales espumados endurecidos según el presente procedimiento después de su secado presentan una considerable porosidad, son adecuados como agentes secadores, ya que, a su vez, pueden recoger agua. Pero, sin embargo, también se pueden cargar con sustancias activas y emplearse como portadores de catalizadores o filtros y absorbentes.

Los agentes auxiliares, en caso dado empleados simultáneamente o introducidos ulteriormente, tales como emulsionantes, materias primas de lavado, agentes de dispersión, humectantes, odorantes, sustancias de efecto hidrofóbante, permiten modificar el cuadro de propiedades de los materiales espumados, según se desee, en estado acuoso o secado.

Por otra parte, los materiales espumados en estado conteniendo agua o secado o impregnado se pueden, a conti-

nuación, lacar, metalizar, recubrir, laminar, galvanizar, vaporizar o pegar. Los cuerpos conformados se pueden, en estado conteniendo agua o secado, seguir conformando, por ejemplo, mediante sierra, fresa, taladro, cepillo, pulimentación o cualquier otro procedimiento de mecanización.

Los cuerpos conformados, en caso dado llenados, se pueden modificar ulteriormente en sus propiedades mediante tratamiento térmico ulterior, procesos de oxidación, prensado en caliente, procesos de sinterización o procesos de fusión superficial u otros procesos de compresión.

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

Las espumas obtenibles según la presente invención se pueden sacar superficialmente o siempre que se trate de estructuras ampliamente permeables, por ejemplo, materiales espumados de poros abiertos de alta graduación o de materiales porosos, también por centrifugación, tratamiento en vacío, soplado con aire o enjuagado con líquidos que extraigan el agua contenida (en caso dado calentamiento) o gases tales como metanol, etanol, acetona, dioxano, benceno cloroforno y similares o aire, CO_2 , vapor caliente. En forma análoga se puede también tener en consideración un tratamiento ulterior de los cuerpos conformados húmedos o secos mediante enjuagado o impregnación con líquidos acuosos o no acuosos, ácidos, neutros o básicos, o gases, por ejemplo, ácido clor-

hídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, amoníaco, aminas, soluciones salinas orgánicas o inorgánicas, soluciones de lacas, soluciones de monómeros aún por polimerizar o ya polimerizados, soluciones de colorante, 5 baños de galvanización, soluciones de catalizadores o etapas previas de catalizador, y odorantes.

Los nuevos materiales sintéticos compuestos son también adecuados como material de construcción, ya que son resistentes a la tracción y a la presión, tenaces, rígidos 10 y, sin embargo, elásticos, así como por presentar una alta estabilidad de forma bajo calor y difícil inflamabilidad.

Es de destacar además la excelente capacidad absorbente del calor y del sonido de tales materiales espumados, lo que junto con la excelente estabilidad al fuego y al calor le abren posibilidades de aplicación en el sector de los 15 aislamientos.

Así se pueden fabricar, por ejemplo, placas de construcción ligeras de alta calidad cortando o bien serrando bloques espumados en forma continua a placas correspondientes o bien espumando tales placas así como, especialmente, cuerpos conformados complicados en moldes, en caso dado 20 bajo presión. Asimismo se pueden obtener mediante procesos adecuados piezas conformadas con piel exterior cerrada.

En especial, es, sin embargo, el procedimiento de la invención adecuado para la espumación in situ en el lugar de obra. Así se pueden formar, colar o bien espumar formas huecas arbitrarias, tal y como se forman según los métodos usuales por encofrado. 25

Asimismo se pueden rellenar huecos, grietas, intersticios en forma simple con la mezcla de reacción, obte- 30

niéndose una adhesión muy firme entre los materiales unidos. Asimismo se pueden obtener enfocados interiores aislantes simplemente mediante pulverización.

5 En muchos casos, se pueden emplear los materiales obtenidos en lugar de madera o de placas de fibras duras. Se pueden trabajar mediante serrado, esmerilado, cepillado, clavado, taladrado, fresado y permiten así múltiples posibilidades de elaboración y aplicación.

10 Los materiales espumados ligeros de alta fragilidad, que se pueden obtener, por ejemplo, con un contenido muy alto de silicato o en una combinación con organopolímeros asimismo frágiles, se pueden transformar por compresión en dispositivos adecuados fácilmente en polvos muy finos que se pueden emplear en múltiples formas como materiales de
15 relleno de ácido silícico organo-modificados. La organo-modificación implica un buen efecto entre fases con polímeros, así como, en algunos casos, también una termoplasticidad superficial que permite la fabricación de masas de prensado de alta calidad donde mediante adición de reticuladores se
20 pueden realizar reacciones superficiales topoquímicas.

Para muchos terrenos de aplicación se le incorporan a las mezclas de poliisocianatos y silicatos alcalinos materiales de carga adicionales en forma de materiales inertes particulados o pulverulentos.

25 Como materiales de carga se pueden emplear sustancias inertes inorgánicas u orgánicas, que se pueden presentar, por ejemplo, como polvos, granulado, alambres, fibras, cristalitos, espirales, barritas, perlas, perlas huecas, partículas de material espumado, vellones, trozos de tejido,
30 tricotados, cintas, trozos de láminas, etc., por ejemplo,

dolomita, creta, arcilla, amianto, ácidos silícicos básicamente ajustados, arena, talco, óxido de hierro, óxido de aluminio o hidratos de óxido de aluminio, silicatos alcalinos, zeolitas, silicatos mixtos, silicatos de calcio, sulfatos de calcio, alumosilicatos, lana de basalto o polvo de basalto, fibras de vidrio, fibras de carbono, grafito, hollín, polvos de aluminio, de hierro, de cobre, de plata, sulfuro de molibdeno, lana de acero, tejidos de bronce o de cobre, polvos de silicio, partículas de arcilla, esferas huecas de vidrio, polvos de vidrio, partículas de lava y piedra pómez, virutas de madera, serrín de madera, corcho, algodón, paja, popkorn, cok, partículas de polímeros rellenos o sin rellenar, espumados o sin espumar, estirados o sin estirar, orgánicos. Del gran número de los polímeros orgánicos que entran en consideración sean mencionados algunos como ejemplo y pudiéndose presentar éstos, por ejemplo, como polvos, granulados, partículas de material espumado, perlas, perlas huecas, partículas espumables pero aún sin espumar, como fibras, cintas, tejidos, vellones, etc:

poliestireno, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliisopreno, politetrafluoretileno, poliésteres alifáticos y aromáticos, resinas de melamina-úrea o fenólicas, resinas de poliactal, poliepóxidos, polihidantoinas, poliúreas, poliéteres, poliuretanos, polimidias, poliamidas, polisulfonas, policarbonatos, naturalmente también copolímeros arbitrarios.

Materiales de carga especialmente preferentes son creta, talco, dolomita, arcilla, cuarzo molturado, ácido silícico altamente disperso, vidrio, carbono así como los residuos usuales de material sintético y goma.

Fundamentalmente se pueden incorporar en los ma-

5 teriales compuestos de la presente invención, sin pérdida de su cuadro de propiedades de alta calidad, cantidades considerables de materiales de carga inertes, cargándose especialmente los materiales compuestos con parte principalmente inorgánica, preferentemente con materiales de carga inorgánicas para lograr un efecto de refuerzo y los materiales compuestos con parte preferente en silicato, preferentemente con materiales de carga orgánicos.

10 Los productos con reducido contenido en silicato son especialmente adecuados para la obtención de recubrimientos de superficie de alta calidad de rápido endurecimiento, que presentan una excelente adhesión y resistencia a la abrasión, así como para la obtención de elastómeros con alta resistencia y elevado módulo.

15 Para la obtención de recubrimientos superficiales, adhesiones, masillas, capas intermedias, especialmente en materiales porosos, frecuentemente no es necesaria la incorporación de un endurecedor adicional para las soluciones de silicato alcalino, ya que el ácido carbónico contenido en el aire es suficiente como endurecedor.

20 Para tales aplicaciones se emplean preferentemente poliisocianatos con reducido contenido en isocianato, por ejemplo, con preferencia menos de un 5 %.

25 Se obtienen así mezclas con altos tiempos de procesamiento, que también se pueden aplicar en capa delgada y que endurecen lentamente en el transcurso del tiempo.

30 Si dentro del margen del proceso de mezcla del poliisocianato y de la solución de silicato se libera poco endurecedor (CO_2), entonces se obtiene por endurecimiento parcial bajo aumento de la viscosidad un material pastoso o

bien como masa, plástico y arbitrariamente conformable, que se puede elaborar dándole forma y endurecer más adelante, por ejemplo, por secado al aire o por calentamiento.

5 Especialmente interesante para su elaboración como mortero, masa a aplicar con espátula, masa para hermetizar grietas, y similares, es un endurecimiento en dos o varias etapas, donde, por ejemplo, en la primera etapa se efectúa una rápida disociación de CO_2 (por reacción de los grupos NCO con agua), que pone el material compuesto inorgánico-orgánico en una forma plástica o bien termoplásticamente elaborable, después de lo cual se presenta el endurecimiento en una segunda etapa de endurecimiento de desarrollo más lento, por ejemplo, por hidrólisis de un éster de alto o de bajo peso molecular.

15 Asimismo es posible la elaboración de la etapa intermedia termoplástica mediante colada por inyección, extrusión o en el amasador.

20 En muchos casos, se pueden mezclar estas etapas intermedias también con agua, disolventes orgánicos, plastificantes, diluyentes, materiales de carga y, de esta manera, modificar y aplicar en múltiples formas.

25 Los materiales de la presente invención son, asimismo, adecuados como aprestos para fibras en el medio de impregnación, pudiéndose emplear tanto las mezclas terminadas de los componentes orgánicos y del componente silicato, así como también un tratamiento en dos baños. Preferentemente se aplicará, por lo tanto, primeramente el componente que presente la mejor adhesión, esto es, el componente poliisocianato sobre el material orgánico, el componente silicato
30 sobre el material inorgánico.

Además, por ejemplo, por extrusión de las mezclas a través de toberas o ranuras se pueden fabricar fibras o láminas que, por ejemplo, se pueden emplear para la obtención de papel sintético incombustible o para la fabricación de vellones.

5

Ejemplos:

Poliisocianatos empleados:

P 1: Destilado del producto de fosgenación de un condensado de anilina-formaldehído compuesto de un 90 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 8 % en peso de 2,4'-difenilmetandiisocianato así como un 2 % en peso de polifenil-poli-metilenpoliisocianatos de 3 núcleos; viscosidad a 40°C 7 cP, a temperatura ambiente cristalización parcial; contenido NCO: 33 % en peso.

10

P 2: Del producto de fosgenación en bruto de un condensado de anilina-formaldehído se separa por destilación tanto diisocianato-difenilmetano, de manera que el residuo de destilación a 25°C presente una viscosidad de 50 cP. (Proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 68 % en peso; proporción en poliisocianatos de 3 núcleos: 16 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos: 16 % en peso, contenido en NCO: 32 % en peso).

20

P 3: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad de 100 cP a 25°C (proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 59,7 % en peso, proporción de poliisocianatos de 3 núcleos: 21,3 % en peso; proporción de poliisocianatos de más núcleos: 19,0 % en peso; contenido en NCO: 31,4 % en peso).

25

P 4: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con

una viscosidad de 200 cP a 25°C (proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 44,3 % en peso; proporción de poliisocianatos de 3 núcleos: 23,5 % en peso, proporción de poliisocianatos de más núcleos: 32,2 % en peso, contenido en NCO: 31,4 % en peso).

5

P 5: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 400 cP. (Proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 45,1 % en peso; proporción de poliisocianatos de 3 núcleos: 22,3 % en peso, proporción en poliisocianatos de más núcleos: 32,6 % en peso; contenido en NCO: 31,0 % en peso).

10

P 6: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad de 800 cP a 25°C. (Proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 40,6 % en peso; proporción en poliisocianatos de 3 núcleos: 27,2 % en peso; proporción de poliisocianatos de más núcleos: 32,2 % en peso; contenido en NCO: 30,5 % en peso).

15

P 7: El poliisocianato P 6 y el poliisocianato P 8 se mezclaron, de manera que de ello resultase un poliisocianato con una viscosidad de 1.100 cP a 25°C.

20

P 8: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 1700 cP. (Proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 40,3 % en peso; proporción en poliisocianatos de 3 núcleos: 34,0 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos: 25,7 % en peso; contenido en NCO: 30,4 % en peso).

25

P 9: Semi-prepolímero, preparado de 1000 partes en peso del poliisocianato P 5 y 15 partes en peso de butandiol-1,4. Viscosidad a 25°C 940 cP, contenido en NCO: 28,2 % en peso.

- P 10: Semi-prepolímero, preparado de 1000 partes en peso del poliisocianato P 5 y 30 partes en peso de hexandiol-1,6, Viscosidad a 25°C 30.000 cP, contenido en NCO: 27 % en peso.
- 5 P 11: Semi-prepolímero, preparado de 1000 partes en peso del poliisocianato P 5 y 15 partes en peso de hexandiol-1,6, viscosidad a 25°C 1400 cP, contenido en NCO: 28,6 % en peso.
- P 12: Semi-prepolímero, obtenido de 1000 partes en peso de poliisocianato P 5 y 30 partes en peso de glicerina. Viscosidad a 25°C 7500 cP, contenido en NCO: 26,2 % en peso.
- 10 P 13: Producto de reacción de 100 partes en peso de P 3 con 1 parte en peso de agua. Viscosidad a 25°C 19.900 cP, contenido en NCO: 26,7 % en peso.
- 15 P 14: El poliisocianato P 3 se calentó durante 2 horas a 220°C. Se obtuvo un poliisocianato con una viscosidad de 1450 cP a 25°C y un contenido en NCO de un 24,2 % en peso.
- P 15: Una mezcla de isómeros de un 80 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato se hizo reaccionar con agua bajo condiciones de biuretización. Viscosidad a 25°C 6500 cP, contenido en NCO: 32,5 % en peso.
- 20 P 16: Residuo de destilación industrial sólidos, tal y como se obtiene en la destilación de mezclas de toluilendiisocianato industrial. Contenido en NCO: 17 % en peso; contenido en monómeros: aproximadamente un 10 % en peso. Tales residuos de destilación se obtienen, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2035731.
- 25 P 17: Residuo de destilación industrial líquido tal y como se obtiene en la destilación de 1,6-hexametilendiisocianato.
- 30

Viscosidad a 25°C 95 cP, contenido en NCO: 35 % en peso.

5 P 18: 2250 partes en peso de P 17 y 250 partes en peso de P 16 finamente molturado se calientan conjuntamente bajo agitación durante 5 horas a 120°C, disolviéndose así el P 16 en P 17. El poliisocianato resultante P 18 tenía una viscosidad de 800 cP a 25°C y un contenido en NCO de un 31,9 % en peso.

10 P 19: Un poliisocianato obtenido conforme a P 18 de 2000 partes en peso de P 17 y 500 partes en peso de P 16. Viscosidad: 1800 cP a 25°C, contenido en NCO: 30,6 % en peso.

P 20: Poliisocianato obtenido según P 18 de 1750 partes en peso de P 17 y 750 partes en peso de P 16.

Viscosidad: 6200 cP a 25°C
Contenido en NCO: 29,2 % en peso.

15 Ejemplos 1-14 (Tabla 1)

20 En una receta constante, que en la composición de los componentes principales así como del activador empleado correspondía al ejemplo 1 descrito en DOS 1 770 384, se emplearon poliisocianatos de distinta viscosidad y funcionalidad y se elaboró bajo condiciones iguales.

La receta básica se componía de:

25	250 partes en peso de silicato sódico (48 % de sólidos, proporción molecular $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$)	} Componente I
	1,5 partes en peso de estabilizador (poliéter-polisiloxano, OS 710 Bayer Ag)	
	4 partes en peso de catalizador de amina (compuesto de un 75 % en peso de N,N-dimetilaminoetanol y 25 % en peso de diazabicyclooctano)	
30	100 partes en peso de poliisocianato 25 partes en peso de triclorofluórometano	} Componente II

El componente I y II se mezclan bien cada uno por sí solo, después se reúnen, se agita intensamente con un agitador rápido durante 15 segundos y después se vierte en saquitos de papel donde la mezcla de reacción comienza poco después a espumar y bajo desarrollo de calor endurece a un material espumado inorgánico-orgánico. Los tiempos de reacción y las propiedades físicas de los materiales espumados resultantes se han resumido en la tabla a continuación). (Los ejemplos 1 - 4 representan ejemplos comparativos).

10 Significan:

t_R = Tiempo de agitación, tiempo de mezclado de la mezcla del componente I y del componente II

t_I = Tiempo de reposo, período de tiempo desde el comienzo de la mezcla hasta comenzar la espumación.

15 t_A = Tiempo de fraguado, período de tiempo desde el comienzo de la mezcla hasta comenzar la solidificación.

t_S = Tiempo de subida, período de tiempo desde el comienzo de la mezcla hasta terminar el proceso de espumación.

20 El peso específico y la resistencia a la presión se determinaron, en cada caso, un día después de la fabricación.

Tabla 1

Ejemplo No.	Poliso-cianato	Tiempos de reacción en seg.				Peso espp cífico (kg/m ³)	Resistencia a la presión (kp/cm ²)	Enjuiciamiento general del material espumado resultante
		t _R	t _L	t _A	t _S			
1	P 1	15	25	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 40 seg.	
2	P 2	15	20	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 40 seg.	
3	P 3	15	20	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 45 seg.	
4	P 4	15	20	-	-	-	La mezcla espumada se hunde parcialmente después de 50 seg.	
5	P 5	15	20	45	70	77	tenaz-frágil, poros grandes, irregular	
6	P 6	15	20	40	85	75	tenaz-blando, poros bastos medianos, ligeramente irregular	
7	P 7	15	20	45	60	63	tenaz-blando, poros medianos, regular	
8	P 8	15	20	40	54	69	tenaz-blando, poros finos, regular	
9	P 9	15	20	45	75	63	tenaz, poros finos, regular	
10	P 10	15	20	40	60	66	tenaz-frágil, poros medianos, ligeramente irregular	
11	P 11	15	30	70	100	77	tenaz-frágil, poros bastos, ligeramente irregular	
12	P 12	15	25	45	60	93	tenaz, poros finos, regular	
13	P 13	15	30	45	60	94	tenaz, poros finos, regular	
14	P 14	15	30	50	60	66	tenaz-frágil, poros finos, regular	

Tabla 1

Ejemplo No.	Poliisocianato	Tiempos de reacción en seg.				Peso específico (kg/m ³)	Resistencia a la presión (kp/cm ²)	Enjuiciamiento
		t _R	t _L	t _A	t _S			
1	P 1	15	25	-	-	-	-	La me
2	P 2	15	20	-	-	-	-	la me
3	P 3	15	20	-	-	-	-	la me
4	P 4	15	20	-	-	-	-	la me
5	P 5	15	20	45	70	77	0.50	tenaz
6	P 6	15	20	40	85	75	0.90	tenaz
7	P 7	15	20	45	60	63	1.00	tenaz
8	P 8	15	20	40	54	69	1.00	tenaz
9	P 9	15	20	45	75	63	0.88	tenaz
10	P 10	15	20	40	60	66	0.74	tenaz
11	P 11	15	30	70	100	77	0.66	tenaz
12	P 12	15	25	45	60	93	2.30	tenaz
13	P 13	15	30	45	60	94	1.6	tenaz
14	P 14	15	30	50	60	66	1.5	tenaz

Enjuiciamiento general del
material espumado resultante

La mezcla espumada se hunde después de 40 seg.

la mezcla espumada se hunde después de 40 seg.

la mezcla espumada se hunde después de 45 seg.

la mezcla espumada se hunde parcialmente después de 50 seg.

tenaz-frágil, poros grandes, irregular

tenaz-blando, poros bastos medianos, ligeramente irregular

tenaz-blando, poros medianos, regular

tenaz-blando, poros finos, regular

tenaz, poros finos, regular

tenaz-frágil, poros medianos, ligeramente irregular

tenaz-frágil, poros bastos, ligeramente irregular

tenaz, poros finos, regular

tenaz, poros finos, regular

tenaz-frágil, poros finos, regular

Como se desprende de los ejemplos 1 - 4 de la tabla, la mezcla de espuma se hunde cuando la viscosidad de los polifenil-polimetilen-poliisocianatos empleados asciende a menos de 400 cP a 25°C (P 1-P 4). Los polifenil-polimetilen-poliisocianatos de mayor viscosidad P 5-P 8 suministran materiales espumados inorgánico-orgánicos, que con peso específico aproximadamente igual presentan resistencias a la presión mayores así como un cuadro de células de poros más finos y regulares contra más viscosa y mayor funcionalidad tenga el poliisocianato empleado.

La ventaja del empleo de poliisocianatos de mayor viscosidad (P 6-P 8) se indica claramente en que estos poliisocianatos con constitución química aproximadamente igual como el P 5 de menor viscosidad, suministran materiales espumados que con peso específico más reducido presentan resistencias a la presión considerablemente superiores.

Los productos de reacción de P 5 con cantidades reducidas de dioles de bajo peso molecular (P 9 - P 11), donde la viscosidad está muy aumentada en comparación con P 5, y la funcionalidad, sin embargo, sólo debiera encontrarse inesencialmente por encima, conducen a materiales espumados con propiedades mejoradas, ejemplos 9 - 11.

En forma decisiva se mejoran las propiedades del material espumado cuando como poliisocianato se emplea un semi-prepolímero (por ejemplo, P 12), en el que tanto la funcionalidad como también la viscosidad fueron aumentadas, tal y como sucede en el ejemplo 12.

Los ejemplos 13 y 14 indican que un poliisocianato de bajo viscosidad en sí no adecuada (P 3) mediante simple calentamiento (P 14) o mediante reacción con reducidas

cantidades de agua (P 13) se puede transformar en un poliisocianato de mayor viscosidad, del que bajo mantenimiento de la receta se pueden obtener materiales espumados inorgánico-orgánicos utilizables.

5 Ejemplos 15 - 23 (Tabla 2)

	200 partes en peso de silicato de sodio (44 % de sólidos, proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$)	} Componente I
	1,5 partes en peso de estabilizador según los ejemplos 1-14	
10	2 partes en peso de catalizador de amina según los ejemplos 1-14	
	100 partes en peso de poliisocianato (P 1-P 8, P 14)	} Componente II
15	5 partes en peso de fosfato difenilcresílico	
	40 partes en peso de triclorofluórometano	

La mezcla de los componentes así como la preparación de los materiales espumados se efectuó según los ejemplos 1-14. Los resultados se han resumido en la tabla 2, donde las abreviaciones corresponden a las de la tabla 1.

20 También en esta serie de ejemplos se demuestra claramente que los poliisocianatos con una viscosidad 400 cP a 25°C son superiores a los tipos de baja viscosidad correspondientes. Con igual peso específico en los materiales espumados inorgánico-orgánicos resultantes se obtienen productos, que

25 según sube la viscosidad de los poliisocianatos de partida presentan mayor tenacidad, una estructura de células más regular y fina así como mayores resistencias a la presión. (Los ejemplos 15 - 18 representan ejemplos comparativos).

Tabla 2

Ejemplo No.	Poliisocianato	Tiempos de reacción en seg.				Peso específico (kg/m ³)	Resistencia a la presión (kp/cm ²)	Enjuiciamiento general del material espumado resultante
		t _R	t _L	t _A	t _S			
15	P 1	15	35	-	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 65 seg.
16	P 2	15	50	-	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 100 seg.
17	P 3	15	45	-	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 110 seg.
18	P 4	15	45	-	-	-	-	La mezcla espumada se hunde después de 110 seg.
19	P 5	15	50	120	160	29	0.27	tenaz-frágil, poros bastos, irregular
20	P 6	15	40	105	150	29	0.36	tenaz, poros medianos, ligeramente irregular
21	P 7	15	45	105	145	30	0.34	tenaz, poros medianos, regular
22	P 8	15	40	90	130	28	0.54	tenaz, poros finos, regular
23	P 14	15	65	115	130	35	0.60	tenaz-frágil, poros medianos, regular

Tabla 2

Ejemplo No.	Poliisocianato	Tiempos de reacción en seg				Peso específico (kg/m ³)	Resistencia a la presión (kp/cm ²)
		t _R	t _L	t _A	t _S		
15	P 1	15	35	-	-	-	-
16	P 2	15	50	-	-	-	-
17	P 3	15	45	-	-	-	-
18	P 4	15	45	-	-	-	-
19	P 5	15	50	120	160	29	0.27
20	P 6	15	40	105	150	29	0.36
21	P 7	15	45	105	145	30	0.34
22	P 8	15	40	90	130	28	0.54
23	P 14	15	65	115	130	35	0.60

Resistencia a la presión (kp/cm ²)	Enjuiciamiento general del material espumado resultante
-	La mezcla espumada se hunde después de 65 seg.
-	la mezcla espumada se hunde después de 100 seg.
-	la mezcla espumada se hunde después de 110 seg.
-	la mezcla espumada se hunde después de 110 seg.
0.27	tenaz-frágil, poros bastos, irregular
0.36	tenaz, poros medianos, ligeramente irregular
0.34	tenaz, poros medianos, regular
0.54	tenaz, poros finos, regular
0.60	tenaz-frágil, poros medianos, regular

En comparación con los ejemplos mostrados en la tabla 1 se destacan los materiales espumados resumidos en la tabla 2 especialmente por mayor tenacidad. Esto se debe, como se ha podido observar en comprobaciones comparativas, además de a la composición variada de los componentes principales, al difosfato difenilcresílico empleados adicionalmente como inhibidor de la inflamación.

Al emplear los poliisocianatos P 1 - P 4, que tienen una viscosidad inferior a 400 cP a 25°C, se hunde la mezcla espumada, estos poliisocianatos son, a pesar de que tienen una funcionalidad 2, inadecuados para el procedimiento de la presente invención debido a la baja viscosidad. Los poliisocianatos P 5 - P 8, que tienen una constitución química similar y además de una funcionalidad reducidamente superior, se caracterizan, ante todo, por una viscosidad 400 cP/25°C, son adecuados para la obtención de materiales espumados inorgánico-orgánicos. Aquí se obtienen, como indican los ejemplos 19 - 22, según aumenta la viscosidad de los poliisocianatos unos materiales espumados con estructura celular más regular y poros más finos así como con un peso específico casi igual unas resistencias a la presión considerablemente mejoradas. Si se compara el ejemplo 19 con el ejemplo 22 se aprecia que la resistencia a la presión se ha hasta duplicado.

El ejemplo 23 indica que un poliisocianato de baja viscosidad, en sí inadecuado (P 3), se puede transformar en un producto adecuado según la presente invención, mediante simple tratamiento térmico en un producto de mayor viscosidad, que se puede elaborar a un material espumado útil.

Ejemplo 24:

- 200 partes en peso de silicato de sodio según el ejemplo 1
- 5 2 partes en peso de catalizador de amina según el ejemplo 1
- 100 partes en peso de poliisocianato P 15
- 1 parte en peso de estabilizador (poliéter-polisiloxano L 5340, Firma Union Carbide Corp.)
- 10 10 partes en peso de fosfato difenilcresílico
- 40 partes en peso de triclorofluórometano

Componen-
te I

Componen-
te II

La obtención del material espumado se efectuó según los ejemplos 1 - 14.

- 15 t_R : 15 seg.
- t_L : 30 seg.
- t_A : 50 seg.
- t_S : 60 seg.

20 Se obtiene un material sintético espumado inorgánico-orgánico frágil, de poros finos, con estructura de células regular, que en estado fresco presenta un peso específico de 33 kg/m^3 .

Ejemplo 25:

- 25 400 partes en peso de silicato de sodio según el ejemplo 1
- 4 partes en peso de catalizador de amina según el ejemplo 1

Componen-
te I

	100 partes en peso de poliisocianato P 8	}	Componente II
	0,5 partes en peso de estabilizador según el ejemplo 24		
	40 partes en peso de triclorofluórometano		

5 La obtención del material espumado se efectuó según los ejemplos 1 - 14.

t_R : 15 seg.

t_L : 45 seg.

t_A : 65 seg.

10 t_S : 115 seg.

15 Se obtiene un material sintético espumado inorgánico-orgánico duro, de tamaño de poros mediano y estructura celular regular con un peso específico de 81 kg/m^3 y una resistencia a la presión de $0,6 \text{ kp/cm}^2$. Debido a las proporciones inorgánicas altas presenta este material espumado un comportamiento excelente contra la inflamación y alcanza, sin esfuerzo alguno, la clase de inflamación B 1 (de difícil inflamabilidad) según DIN 4102.

Ejemplo 26:

20	100 partes en peso de silicato de sodio según el ejemplo 1	}	Componente I
	2 partes en peso de catalizador de amina según el ejemplo 1		

25	300 partes en peso de poliisocianato P 8	}	Componente II
	1 parte en peso de estabilizador según el ejemplo 24		
	20 partes en peso de triclorofluórometano		

La obtención del material espumado se efectuó se-

gún los ejemplos 1 - 14.

t_R: 15

t_L: 60

t_A: 90

5 t_S: 95

10 Se obtiene un material espumado inorgánico-orgánico de poros finos, de estructura de células regular, que directamente después de su obtención presenta un peso específico de 12 kg/m³ y una resistencia a la presión de 0,2 kp/cm². Debido a su reducido peso específico este material espumado es especialmente adecuado como material espumado aislante barato.

Ejemplo 27:

- | | | | |
|----|---|---|----------------|
| 15 | 200 partes en peso de silicato de sodio según el ejemplo 1 | } | Componente I |
| | 2 partes en peso de catalizador de amina según el ejemplo 1 | | |
| 20 | 100 partes en peso de poliisocianato P 8 | } | Componente II |
| | 0,5 partes en peso de estabilizador según el ejemplo 24 | | |
| | 5 partes en peso de fosfato difenilcresílico | | |
| | 3 partes en peso de mezcla de parafina clorada, Witaclor 63, Dynamit Nobel AG | | |
| 25 | 40 partes en peso de triclorofluórometano | } | Componente III |
| | 100 partes en peso de solución acuosa al 40 % de hidrógenofosfato dipotásico | | |

Los componentes se mezclan primeramente bien por

5 sí solos, después se agregan en el componente II agitado intensamente con un agitador rápido, consecutivamente el componente I y el componente III. Después de agitar durante 15 segundos se vierte la mezcla de reacción en una bolsa de papel, donde después de 55 segundos (calculado desde el momento de reunirse los componentes) comienza a espumar y después de 135 segundos (contado a partir del momento de reunirse los componentes) solidifica a un material espumado inorgánico-orgánico sólido de estructura celular regular y tamaño de poros fino. Un día después de su obtención se determinó el peso específico y la resistencia a la presión.

10

Peso específico: 37 kg/m^3
Resistencia a la presión: $0,3 \text{ kp/cm}^2$

15 El material espumado obtenido es especialmente adecuado para aplicaciones de aislamiento, donde, al mismo tiempo, se fija una buena ininflamabilidad. Las placas fabricadas según la receta indicada soportan sin esfuerzo el ensayo de inflamación según DIN 4102 y alcanzar con ello la clasificación "difícil inflamabilidad" (B 1).

20 Ejemplos 28-41 (Tabla 3)

La composición, los tiempos de reacción así como los pesos específicos y resistencias a la presión de los materiales espumados inorgánico-orgánicos obtenidos se han resumido en la tabla 3. La obtención de los materiales espumados se efectuó según los ejemplos 1 - 14, las abreviaciones utilizadas corresponden a las de la tabla 1. Todas las cantidades de las sustancias empleadas se indican en g. Se obtienen materiales espumados inorgánico-orgánicos duros de estructura celular regular y tamaño de poros medianos a bastos dentro del margen de los pesos específicos entre 120 y

25

30

250 kg/m³, que debido a la alta resistencia a la presión y el buen comportamiento contra la inflamación son especialmente adecuados para la fabricación de elementos de construcción prefabricados, autoportantes, ligeros, con excelente amortiguación del calor.

5

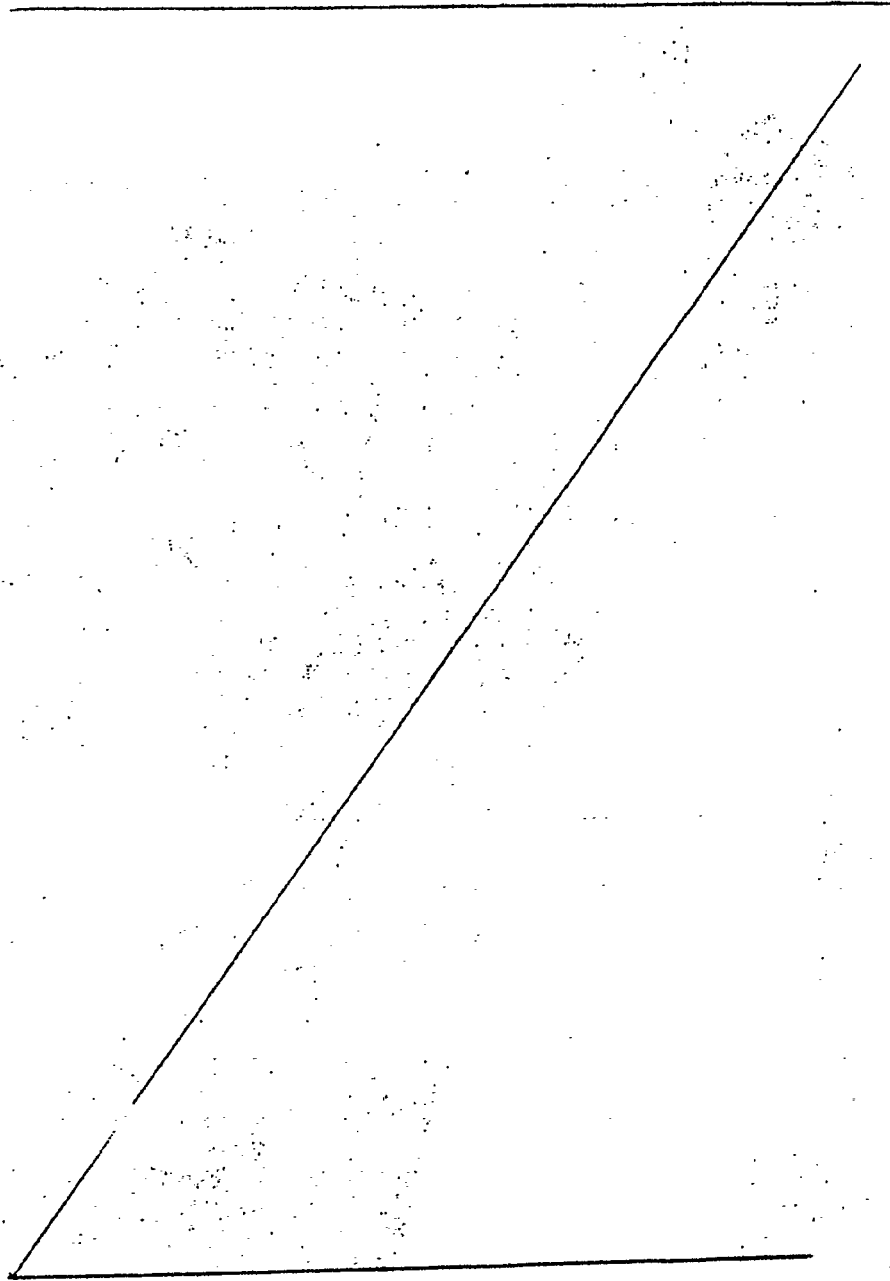


Tabla 3

Ejemplo	Componente I					Componente II					Emulsio- nante 1)
	P 5	P 18	P 19	P 20	Tricloro- flúor- metano	Silicato sódico según los es- quemas 1 - 14.					
28	50	100	-	-	20	150	0.2				
29	75	75	-	-	20	150	0.2				
30	100	50	-	-	20	150	0.2				
31	-	-	-	150	20	150	0.2				
32	-	50	-	100	30	150	0.2				
33	-	75	-	75	30	150	0.2				
34	20	130	-	-	20	150	0.2				
35	20	130	-	-	30	150	0.2				
36	-	-	150	-	30	150	0.2				
37	-	-	150	-	30	150	0.3				
38	-	-	150	-	30	150	0.4				
39	-	-	-	150	25	150	0.2				
40	-	-	-	200	25	150	0.2				
41	-	-	-	100	30	200	-				

Tritil- emina	Tiempo de reo- ción			Peso espe- cífico kg/m ³ 3)	Resistencia a la presión kp/cm ² 3)
	t _R	t _L	t _A		
2.0	20	37	46	130	9.6
1.5	20	32	48	123	6.8
1.5	20	34	54	125	7.5
2.0	20	36	48	194	26.3
2.0	20	38	65	123	6.6
2.0	20	50	80	173	21.3
5.0	30	42	55	246	38.2
5.0	30	46	60	213	26.0
5.0	20	38	55	193	14.5
5.0	25	40	58	187	17.7
5.0	25	38	57	190	18.9
3.0	20	30	40	161	16.2
3.0	20	28	40	154	14.5
2.0	20	43	75	170	6.3

1) Emulsionante, solución acuosa al 50 % de la sal sódica de la mezcla de parafina sulfoclorada, C₁₀-C₁₄ (Mernolat K 30)

2) t_A = t_S

3) El peso específico y las resistencias a la presión se determinaron 1 día después de la fabricación de los materiales es-

pumados

**POOR
QUALITY**

Tabla 3

Ejemplo	Componente II				Componente I			Trie amir
	Poliisocianato				Tricloro- flúor- metano	Silicato sódico según los ejem- plos 1 - 14.	Emulsio- nante 1)	
	P 5	P 18	P 19	P 20				
28	50	100	-	-	20	150	0.2	2.0
29	75	75	-	-	20	150	0.2	1.5
30	100	50	-	-	20	150	0.2	1.5
31	-	-	-	150	20	150	0.2	2.0
32	-	50	-	100	30	150	0.2	2.0
33	-	75	-	75	30	150	0.2	2.0
34	20	130	-	-	20	150	0.2	5.0
35	20	130	-	-	30	150	0.2	5.0
36	-	-	150	-	30	150	0.2	5.0
37	-	-	150	-	30	150	0.3	5.0
38	-	-	150	-	30	150	0.4	5.0
39	-	-	-	150	25	150	0.2	3.0
40	-	-	-	200	25	150	0.2	3.0
41	-	-	-	100	30	200	-	2.0

1) Emulsionante, solución acuosa al 50 % de la sal sódica de la mezcla de parafina sulfoclorada, C₁₀-C₁₄ (Mersolat K 30)

2) $t_A = t_S$

3) El peso específico y las resistencias a la presión se determinaron 1 día después de la fabricación de los materiales espumados

Trietil- amina	Tiempo de reac- ción			peso espe- cífico kg/m ³ 3)	Resistencia a la presión kp/cm ² 3)
	t _R	t _L	2) t _A		
2.0	20	37	46	130	9.6
1.5	20	32	48	123	6.8
1.5	20	34	54	125	7.5
2.0	20	36	48	194	26.3
2.0	20	38	65	123	6.6
2.0	20	50	80	173	21.3
5.0	30	42	55	246	38.2
5.0	30	46	60	213	26.0
5.0	20	38	55	193	14.5
5.0	25	40	58	187	17.7
5.0	25	38	57	190	18.9
3.0	20	30	40	161	16.2
3.0	20	28	40	154	14.5
2.0	20	43	75	170	6.3

Ejemplo 42:

100 g de poliisocianato P 20 y 200 g de silicato
sódico según el ejemplo 1 se mezclaron con 400 g de esferas
de microvidrio (peso a granel 1,6 kg/l, fabricante: Fa.
5 Ballotini) durante 1 minuto con un agitador rápido. La masa
líquida fluida se vertió en un molde de metal de 4 cm x 4 cm
x 16 cm, donde bajo calentamiento comenzó algunos minutos
después a solidificar, pudiéndose desmoldear la probeta ya
después de 2 horas. Después de tratar térmicamente (3 ho-
10 ras/100°C) había solidificado el cuerpo conformado a un ma-
terial compuesto, duro como piedra, prácticamente incombus-
tible, similar a hormigón, que presentaba un peso específi-
co de 1620 kg/m³ y una resistencia a la presión de 278
kp/cm².

15 Ejemplo 43:

100 g de poliisocianato P 20, 200 g de silicato
sódico según el ejemplo 1 y 80 g de serrín se mezclaron ín-
timamente entre sí y la masa aplicable por espátula se in-
20 trodujo en un molde de metal (4 cm x 4 cm x 16 cm). Después
de una hora había solidificado ampliamente la mezcla. Al
día siguiente había endurecido a un material compuesto
inorgánico-orgánico, duro como piedra, con un peso específi-
co de 1300 kg/m³ y una resistencia a la presión de 332
kp/cm². El material obtenido se caracterizaba por su muy
25 buen comportamiento contra la inflamación y se puede mecani-
zar como la madera.

Ejemplo 44:

100 g de poliisocianato P 20, 300 g de silicato
sódico y 600 g de arena de construcción (arena del río Rin

lavada, 0-3 mm) se agitaron durante 1 minuto entre sí y la mezcla se vertió en un molde de metal (4 cm x 4 cm x 16 cm). La mezcla comenzó a solidificar 10 minutos después lentamente bajo ligero calentamiento y endureció después de un tiempo de residencia de una hora calentando durante 3 horas a 100°C. El material compuesto similar a hormigón inorgánico-orgánico resultante tenía un peso específico de 1680 kg/m³ y una resistencia a la presión de 110 kp/cm² así como una resistencia a la flexión de 38,8 kp/cm².

10 Ejemplo 45:

15 100 g de poliisocianato P 20 y 400 g de silicato sódico según el ejemplo 1 se mezclaron primeramente por sí solos y después con 100 g de vermiculita (peso a granel 180 kg/m³). La mezcla total se agitó bien y la mezcla aún fluida se introdujo en un molde de metal (4 cm x 4 cm x 16 cm), donde comenzó a solidificar 40 minutos después. Después de almacenar durante 24 horas a temperatura ambiente se endureció la probeta durante 2 horas a 100°C. Se obtuvo un material compuesto aislante incombustible, similar a madera, resistente, inorgánico-orgánico con un peso específico de 750 kg/m³ y una resistencia a la presión de 39 kp/cm².

20 Ejemplo 46:

25 100 g de un poliisocianato trifuncional, biuretizado mediante adición de agua, a base de hexametilendiisocianato-1,6 con un contenido en NCO de un 22 % en peso y una viscosidad de 4000 cP a 25°C se mezclaron con 300 g de silicato sódico según el ejemplo 1 y se introdujo y mezcló en la mezcla de 100 g de vermiculita según el ejemplo 45.

Se obtiene una masa aplicable con espátula y que

se puede elaborar en el transcurso de más de 5 horas, pero que después de 2 días ha solidificado a un material duro, similar a madera, con excelentes propiedades contra la inflamación.

5

N O T A .-

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.

10

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos duros, especialmente materiales espumados, compuestos de un material compuesto de polímero-gel de ácido polisilícico, presente como xerosol coloide, por reacción de una solución de silicato acuosa con un poliisocianato, caracterizado porque como poliisocianato se emplea un poliisocianato líquido, orgánico, libre de grupos hidrófilos, con una viscosidad de como mínimo 400 cP/25°C, preferentemente 500 - 10.000 cP/25°C, y una funcionalidad media superior a 2, se hace reaccionar bajo ausencia de materiales de carga inorgánicos ligadores de agua.

15

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianato se emplea el producto de fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

30

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean soluciones de silicato acuosas al 20 - 54 %, encontrándose la proporción en peso entre el poliisocianato y la solución acuosa de silicato entre 70:30 y 20:80.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 3, caracterizado porque como solución de silicato se emplean soluciones de silicato sódico con una proporción molar entre Na_2O y SiO_2 en la zona entre 1,6 y 3,3.

5

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agrega un catalizador o acelerador.

10

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque catalizador se emplea una amina terciaria.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo formación de material espumado.

15

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agrega un agente propulsor.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque a la mezcla de reacción se le agrega un agente estabilizador de la espuma.

20

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se emplea simultáneamente un agente auxiliar de emulsión.

25

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 10, caracterizado porque en la mezcla de reacción se incorpora simultáneamente una sustancia polímera orgánica.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1-10, caracterizado porque se emplean simultáneamente materiales inorgánicos y/u orgánicos inertes, en forma de partículas y/o de fibras.

13.- Procedimiento para la obtención de materiales sintéticos inorgánico-orgánicos duros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 62 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

18 MAR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZÁLEZ AGUIRRE Y CAÑA
P. R. Remolón L. G. G. G. G.

