

ES NÚMERO (1) A1
448294 FECHA DE REGISTRO 1976



PATENTE DE INVENCION

<p>(30) PRIORIDADES (31) NÚMERO</p> <p>P 25 24 191.2</p>	<p>(32) FECHA</p> <p>31.5.75</p>	<p>(33) PAIS</p> <p>Alemania</p>
<p>(42) FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C 08 G / C 08 L</p>	<p>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
<p>(54) TITULO DE LA INVENCION</p> <p>PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES DE POLIUREA LIGEROS, ESPUMADOS E HIDROFOBOS, CON ELEVADO CONTENIDO EN MATERIALES DE CARGA.</p>		
<p>(71) SOLICITANTE (S)</p> <p>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.</p>		
<p>DIRECCION DEL SOLICITANTE</p> <p>Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.</p>		
<p>(72) INVENTOR (ES)</p> <p>Dieter Dieterich, Peter Markusch.</p>		
<p>(73) TITULAR (ES)</p>		
<p>(74) REPRESENTANTE</p> <p>GOMEZ-ACEBO.</p>		

La presente invención se refiere a materiales espumados ligeros, inorgánico-órganicos e hidrófobos, que se obtienen de suspensiones acuosas de sustancias inorgánicas finamente particuladas, insolubles en agua y poliisocianatos.

5

Ya se conocen materiales espumados de poliuretano con materiales de carga de distintas clases, así, por ejemplo, por la patente US 3.772.219 un material espumado blando de poliuretano cargado con caliza pulverizada que representa un material en bruto bien adecuado para la obtención de copos de material espumado que se pueden elaborar a materiales compuestos de copos. Para la obtención se emplea un poliol cargado con caliza pulverizada y se mezcla en la forma usual con un poliisocianato.

10

15

Las desventajas del procedimiento descrito consisten en que la viscosidad del poliol es elevada por el aditivo inorgánico y, por lo tanto, dentro de las recetas de materiales espumados usuales sólo se pueden emplear polioles de muy baja viscosidad. Además, se influencia desfavorablemente el comportamiento a la combustión de los materiales espumados resultantes, ya que no se puede ahorrar nada de poliol y el material de carga presenta un efecto de mecha. Finalmente está muy limitada la cantidad de caliza que se puede introducir en el sistema.

20

25

En la publicación japonesa 48/49 842 se preparan de mezclas de un material de carga inorgánico, por ejemplo, yeso, y de una mezcla de componentes de espuma de poliuretano, según el procedimiento de prensado, unos sustitutos de madera, por ejemplo, tablas. Estos productos presentarán, en efecto, un favorable comportamiento a la combustión, pero

30

no se pueden obtener según la tecnología de espumación usual y contienen, a su vez, como componente un poliéster, con lo que se influencia desfavorablemente la extensión de las llamas y de los gases de humo. Evidentemente en estos productos tampoco se trata de materiales espumados en el sentido usual, sino más bien de materiales sintéticos con elevado contenido de materiales de carga ligeramente espumados.

Lo mismo vale para las composiciones para revestimientos de pisos descritas en la publicación alemana DOS 2.254.251, que se obtienen mezclando un material de carga, por ejemplo, tierra de porcelana calcinada, perlas de vidrio, arena o grava con mezclas formadoras de poliuretano líquidas y conformando dicha mezcla. Además, dentro de este procedimiento se emplean evidentemente materiales inorgánicos de partículas bastas y no materiales de carga de partícula fina.

Según la patente francesa 2 147 839 se obtienen materiales espumados de poliuretano conteniendo materiales de carga impregnando materiales espumados de poliuretano libres de material de carga, previamente formados, con una suspensión de un material de carga inorgánico finamente repartido junto con un aglutinante orgánico. Es evidente que un procedimiento de varias etapas de éstos resulta poco atractivo desde el punto de vista técnico-industrial.

Asímismo es conocido (publicaciones alemanas DOS 2.319.706, 2.328.610, 2.356.920) el espumar productos de reacción que contienen grupos isocianato en posición final, a partir de polietilenglicol-poliésteres hidrófilos e hidrosolubles y poliisocianatos (prepolímeros de NCO) con un gran exceso de agua, donde el agua también puede contener mate-

5 riales de carga inorgánicos o polvos cerámicos sinterizables.
Al mezclar los prepolímeros de NCO altamente hidrófilos con
la suspensión acuosa se forma primariamente una solución
acuosa homogénea del isocianato que contiene el material
10 de carga en suspensión. Debido a la hidrofilia de los compo-
nentes orgánicos están, en efecto, dadas muy buenas condicio-
nes de espumación y también se pueden emplear materiales de
carga inorgánicos en cantidades considerables sin que se pre-
sented dificultades de viscosidad, por otra parte, los mate-
15 riales espumados obtenidos son hidrófilos. Son capaces de
absorber cantidades considerables de agua, con lo que se pre-
senta un esponjamiento más o menos fuerte. Simultáneamente
se reblandecen los productos. Este cuadro de propiedades
permite una serie de posibilidades de aplicación, por ejem-
20 plo, la fabricación de materiales absorbentes de humedad,
materiales para la cría de plantas, artículos higiénicos,
aprestos hidrófilos para materiales textiles tejidos y no
tejidos, etc. Por otra parte, es prohibitivo su empleo donde
se exija una reducida capacidad de recepción de agua,
25 estabilidad de dimensiones y estabilidad al almacenamiento
bajo efectos de humedad.

Asimismo se conoce (por ejemplo, por la publicación
alemana DOS 2.113.042) la obtención de masas de cemento o
bien de mortero por mezcla de un cemento hidráulico, un ma-
25 terial de carga de tierra de sílice, especialmente arena,
agua y un poliisocianato y conformando la mezcla pastosa.
Los hormigones de polímero obtenidos tienen una alta resis-
tencia a los productos químicos empleándose especialmente
para la fabricación de revestimientos de pisos. Los productos
30 son compactos o muy ligeramente porosos. Según este procedi-

miento no se pueden fabricar materiales espumados. La tecnología de elaboración corresponde a la del hormigón. Finalmente se conoce la obtención de materiales espumados inorgánico-orgánicos a partir de poliisocianatos y soluciones acuosas de silicatos alcalinos, donde se pueden emplear simultáneamente materiales de carga inorgánicos pulverulentos, hidráulicos o inertes. Dentro de este procedimiento es la solución hidráulica del silicato alcalino un componente esencial para la invención que tiene un papel decisivo en la estabilización del material espumado. Según este procedimiento se pueden obtener excelentes materiales espumados duros, que son adecuados, por ejemplo, para el sector de la construcción. Una desventaja consiste, sin embargo, en que la compatibilidad de las soluciones de silicato alcalino acuosas es insuficiente con una serie de materiales de carga, de manera que los materiales de carga o bien se mezclan con el poliisocianato o se han de dosificar en seco como tercer componente. Esta manera de proceder limita en gran escala la obtención de tales productos en las máquinas de espumación usuales. Además, la mezcla de poliisocianato y materiales de carga presenta problemas de almacenamiento y de estabilidad.

También se ha propuesto la obtención (patente belga 822 697) de materiales espumados a partir de poliisocianatos iónicos, agua y materiales de carga inorgánicos. Tales materiales espumados están casi libres de sales hidrosolubles y presentan un comportamiento muy bueno contra la inflamación. Como material de carga se emplea, por ejemplo, hidróxido de calcio suspendido en agua.

Tales materiales espumados se obtienen en forma sencilla mezclando el isocianato iónico con agua y el mate-

rial de carga inorgánico. Adicionalmente se pueden agregar agentes de propulsión. Los productos resultantes tienen, por lo general, un peso específico superior a 200 kg/m^3 y muestran muy buenas propiedades mecánicas, especialmente buenas resistencias a la presión.

Los límites en este modo de trabajo para la obtención de ionómeros de poliúrea con elevado contenido en materiales de carga está dado tanto por la naturaleza de los poliisocianatos a emplear como también por el cuadro de propiedades de los materiales espumados obtenidos. Así no se logra, por ejemplo, la obtención de materiales espumados ligeros con elevado contenido en materiales de carga tal y como se necesitan para fines aislantes o como espumas de relleno absorbentes de los golpes. Los pesos específicos inferiores a 200 kg/m^3 son difíciles de lograr y sólo aceptando una estructura celular de poros bastos desfavorables resultando insuficiente la capacidad de aislamiento térmico.

Además se presentan dificultades tampoco como se empleen poliisocianatos usuales en el mercado, no modificados y, ante todo, hidrófobos, en lugar de los poliisocianatos iónicos. Se presentan dificultades de mezcla y las emulsiones formadas primariamente de agua, material de carga y poliisocianato tienden a desmezclarse. Además es difícil alcanzar una activación adecuada, lo que en la inestabilidad física de la emulsión primaria tiene un papel especialmente importante. Como de los materiales espumados ligeros, duros, aislantes, así como de los materiales rellenos absorbentes de los golpes se exige alta hidrofobia y estabilidad de forma bajo los efectos del agua es imposible el empleo de poliisocianatos hidrófilos tal y como se describen, por ejemplo,

en la publicación alemana DOS 2.319.706.

5 Por esta razón no se pudo realizar industrialmente la obtención de materiales espumados ligeros de poliúrea, es decir, una producción dentro del margen del peso específico 10 - 200 kg/m³ a partir de suspensiones acuosas de materiales de carga y poliisocianatos hidrófobos si bien tales materiales espumados desde aspectos económicos resultan extraordinariamente interesantes y, además, presentan un buen comportamiento contra los incendios.

10 Los materiales espumados de poliúrea con elevado contenido en materiales de carga sólo se podían obtener hasta ahora en combinación con grandes cantidades de silicato, donde el silicato actúa como reactante y, debido a su alta reactividad y su capacidad de gelificación, permitía
15 la obtención de materiales espumados de poliúrea-silicato con alto contenido en materiales de carga. Por una parte, sin embargo, como ya se ha indicado, el silicato es incompatible con una serie de materiales de carga, por lo que no se pueden preparar mezclas previas y el material de carga
20 se ha de agregar dosificado en forma independiente como tercer componente, por otra parte, pudiera ser indeseable el empleo simultáneo de silicato, por ejemplo, porque el material espumado contiene de esta manera grandes cantidades de sales y la estabilidad a las dimensiones de los materiales
25 espumados dejaría mucho que desear bajo los efectos de humedad. Sería, por lo tanto, deseable poder obtener materiales espumados de poliúrea inorgánico-orgánicos con elevado contenido en materiales de carga, también sin silicato como componente de reacción. Pero como, por otra parte, el silicato
30 en su manipulación, estabilidad, capacidad de transporte y

de mezcla así como emulsionabilidad presenta un comportamiento casi ideal y su espumabilidad con poliisocianatos es excelente existe la necesidad industrial de poder emplear materiales de carga inorgánicos en forma correspondiente como
5 componente reactivo para la obtención de materiales espumados ligeros hidrófobos a base de poliisocianato.

La presente invención representa una solución a este problema.

Sorprendentemente se ha descubierto que se pueden
10 obtener materiales espumados ligeros de poliúrea inorgánico-orgánicos, hidrófobos, con elevado contenido en material de carga, a partir de poliisocianatos, materiales de carga inorgánicos finamente particulados y agua si el poliisocianato orgánico empleado está libre de grupos iónicos, presenta una
15 viscosidad de más de 200 cP y una funcionalidad de más de 2,1 y los materiales de carga se emplean en forma de suspensiones acuosas líquido-fluibles al 30 - 80 % en peso, que tengan un pH superior a 8 y si se trabaja en presencia de estabilizadores de espuma del tipo de los poliéter-polisiloxanos y aminas terciarias como activadores.
20

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados ligeros de poliúrea, hidrófobos, con elevado contenido en materiales de carga, a partir de poliisocianatos, agua,
25 catalizadores, estabilizadores y materiales de carga inorgánicos de partícula fina, caracterizado porque se hacen reaccionar poliisocianatos libres de grupos iónicos, líquidos, insolubles en agua, que tengan una viscosidad de más de 200 cP y una funcionalidad de más de 2,1, con suspensiones
30 acuosas, líquido-fluibles, al 30 - 80 % en peso de materiales

de carga inorgánicos que presenten un pH superior a 8, en presencia de estabilizadores de espuma del tipo de los poliéster-polisiloxanos y catalizadores de amina, presentando como mínimo un 50 % en peso de los materiales de carga suspendidos un tamaño de partícula inferior a 50 micras y ascendiendo la proporción en peso entre material de carga-suspensión y poliisocianatos entre 1:2 y 6:1.

Poliisocianatos especialmente preferentes tienen un contenido en NCO de un 10-35 % en peso. Siempre que se trate de poliisocianatos modificados con polioles o monoalcoholes asciende la proporción del componente modificador preferentemente a menos de un 60 % en peso y, en especial, a menos de un 30 % en peso.

Tienen preferencia, además, aquellos materiales de carga inorgánicos, que se componen como mínimo en un 50 % en peso de partículas con una granulometría inferior a 10 micras. Además se emplean con preferencia suspensiones de material de carga estabilizadas contra la sedimentación.

Respecto al criterio de la viscosidad, son adecuados todos los poliisocianatos con una viscosidad superior a 200 cP/25°C. Por razones de la técnica de elaboración se dará preferencia, sin embargo, a un margen de viscosidad entre 400 y 10000, especialmente entre 500 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 200 cP/25°C y el componente poliisocianato una funcionalidad $> 2,1$.

5 Polisisocyanatos 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 200
10 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.
15

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, metiletilcetona, etc. Además, son
20 adecuados los productos de fosgenación de condensados de anilinas sustituidas por alquilo en el núcleo, especialmente toluidinas con aldehídos o cetonas, tales como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, acetona, metiletilcetona.
25

Tales polisisocyanatos son especialmente preferentes para el procedimiento de la presente invención. Su funcionalidad se encuentra preferentemente entre 2,2 y 3. El contenido en 2 núcleos asciende preferentemente a menos de
30 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 los residuos de destilación de alta viscosidad, resinosos o sólidos, tal y como se obtienen, por ejemplo, en la fabricación industrial de toluilendiisocianato, difenilmetan-
5 diisocianato o hexametilendiisocianato.

Tales isocianatos de residuo, cuya funcionalidad media es siempre superior a 2,1, preferentemente 2,2 - 3, se pueden llevar a la viscosidad necesaria para la elaboración
10 mediante mezcla con, por ejemplo, diisocianatos de baja viscosidad usuales en el mercado. Asimismo, son adecuadas las mezclas de los isocianatos de residuo entre sí, siempre que resulten productos líquidos, así como las soluciones de residuos altamente viscosos o sólidos en disolventes orgánicos inertes. Un modo de trabajo preferente consiste en em-
15 plear como disolventes orgánicos inertes aquéllos que tienen un punto de ebullición de -25 hasta $+80^{\circ}\text{C}$ y que se pueden emplear en la fabricación de materiales espumados según la presente invención como agentes de propulsión.

Un grupo ulterior de poliisocianatos bien adecuados son los así llamados "poliisocianatos modificados",
20 debiéndose entender entre éstos los poliisocianatos que llevan grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos úrea o grupos biuret.

Poliisocianatos adecuados para tal modificación
25 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,
30

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, 5 (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- 10 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"-trisisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior 15 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, 20 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 25 (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 30 esta manera, no se reduzca en medida indeseada la funciona-

lidad 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 200 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, carbodiimidas, que se obtienen fácilmente de poliisocianatos monómeros bajo aumento del peso molecular y que cumplen el criterio de una viscosidad mínima de 200 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 3-30 % en peso, referido a la cantidad total, para alcanzar el margen de viscosidad deseado.

Poliisocianatos adecuados para el procedimiento 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 cumplan los criterios según la presente invención respecto a viscosidad y funcionalidad.

Los semi-prepolímeros o bien prepolímeros, que se

5 pueden obtener por reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto 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, tales como poliésteres, mercaptanos, ácidos carboxílicos, aminas, úreas y amidas.

10 Tales prepolímeros deberán presentar en todos los casos aún grupos isocianato en posición final, pero, sin embargo, ningún centro hidrófilo.

15 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes, y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente divalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los
20 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, 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, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico,
30

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, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol.

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

10 Al emplear sólo monoalcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, n-butanol se deberá prestar atención a que se empleen poliisocianatos con una funcionalidad $> 2,1$ y/o con la prepolimerización también se desarrolle la alofanatización, isocianuración u otras reacciones aumentadoras de la funcionalidad. En todos los casos, ha de estar garantizado que la funcionalidad media

15 de los prepolímeros resultantes sea $> 2,1$.

 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

20 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

25 destilación líquidos de los polifenil-polimetilen-poliisocianatos ya mencionados con una viscosidad de 200 a 10.000 cP/25°C, preferentemente 500-6000 cP/25°C, cuya funcionalidad media es superior a 2,1.

 Los poliisocianatos mencionados se pueden modificar

30 también en escala subordinada por alcoholes no iónicos

hidrófilos o polioles. Tales agentes de modificación son, por ejemplo: los poliéteres, que están constituidos de alcoholes con una funcionalidad de 1 - 3 y óxido etilénico y/o óxido propilénico y que contienen grupos OH en posición final. También se pueden emplear policarbonatos a base de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, en caso
5 dado copolicarbonatos con monómeros hidrófobos. Para la modificación de los poliisocianatos se pueden emplear también segmentos de poliéster hidrófilos, que estén constituidos, por ejemplo, de dietilenglicol, trietilenglicol, ácido oxálico, o ácido succínico.
10

La proporción de estos componentes modificadores en el poliisocianato resultante deberá ascender, sin embargo, a menos de un 60 % en peso y, con preferencia, a menos de un
15 30 % en peso.

Como ya se ha mencionado, la funcionalidad de los poliisocianatos a emplear según la presente invención deberá ser, también después de la modificación, como mínimo de 2,1. Esto significa que, especialmente en la modificación con alcoholes monofuncionales, se ha de partir de una funcionalidad
20 suficientemente alta o bien emplear prepolímeros, en los cuales por alofanatización se haya garantizado una funcionalidad suficiente.

Como materiales de carga inorgánicos de partícula fina son fundamentalmente adecuados todos los materiales
25 inorgánicos insolubles o de difícil solubilidad en agua, que presenten como mínimo en un 50 % en peso una granulometría inferior a 50 micras (preferentemente 50 % en peso inferior a 10 micras). Con preferencia se emplean materiales de carga
30 minerales inertes, o también aglutinantes minerales hidrául-

cos. Ejemplos son: hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de hierro, hidróxido de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, creta, dolomita, óxido de calcio, óxido de magnesio, sulfato de calcio, yeso, 5 anhidrita, cuarzo molturado, minerales molturados, pizarra molturada, talco, blanco de satén, bauxita, caolina, sulfato de bario, carbonato de bario, arcillas, amianto, ácido silícico, dióxido de silicio, vidrio en forma pulverizada, silicatos alcalino-térreos, ceolitas, minerales de silicato, 10 polvo de carbón, escoria, lodo rojo, ladrillo molturado, cementos de agua, tales como cementos Portland, cemento de fraguado rápido, cemento Portland de horno alto, cemento poco calcinado, cemento estable al sulfato, cemento de mampostería, cemento natural, cemento de cal, cemento de yeso, 15 cemento de puzolana, cemento de sulfato de calcio. También se puede emplear la arcilla, tal y como se presenta en la naturaleza.

Según la presente invención, se presentan los materiales de carga como suspensión acuosa con un contenido en 20 sólidos entre un 30 y 80 % en peso. Siempre que los materiales de carga secos ya cumplan los criterios de la presente invención con respecto a su tamaño de partícula (como mínimo en un 50 % en peso inferiores a 50 micras), se pueden 25 agitar directamente con agua a una suspensión. Si las partículas son más bastas, entonces se puede transformar una suspensión acuosa basta de los materiales de carga mediante los conocidos procedimientos de molturación en húmedo en una suspensión fina utilizable según la presente invención.

Suspensiones acuosas especialmente preferentes 30 son aquéllas que presentan una cierta estabilidad contra la

sedimentación y que muestran una fluidez viscosa continua, tal y como se conoce, por ejemplo, para las masas de papel. Para la obtención de tales suspensiones de material de carga se emplean, por lo tanto, ventajosamente los métodos conocidos por los especialistas para la obtención de tales masas.

Suspensiones estabilizadas preferentes según la presente invención son aquéllas que en el plazo de 2 días no presentan ninguna sedimentación digna de mención y presentan una fluidez viscosa continua. Dentro del margen de la presente invención se consideran las suspensiones acuosas de material de carga como "estabilizadas", cuando los materiales de carga dispersados se hayan dispersado como partículas individuales, principalmente libres de aglomerados, mediante una o varias de las medidas mencionadas a continuación:

1. Empleo de materiales de carga de partícula extremadamente fina inferior a 20 micras, como mínimo en un 50 % en peso inferior a 2 micras. Especialmente favorables son los materiales de carga, cuyo tamaño de partícula se encuentra en un 80 % entre 0,5 y 2 micras, tal y como es el caso, por ejemplo, en una serie de tipos de carbonato de calcio.

2. Empleo de materiales de carga con superficie modificada, que mediante modificación se han hidrofílicos y, por esta razón, se pueden dispersar mejor.

3. Obtención de la dispersión empleando fuerzas de cizallamiento que destruyan los aglomerados, tal y como es el caso, por ejemplo, en la obtención de pastas de pigmento o en sis-

temas de laca pigmentados, por ejemplo, por abrasión sobre un tren de tres cilindros, un molino de arena o similar.

5 4. Empleo de agentes auxiliares de dispersión y estabilizadores de dispersión, tales como, por ejemplo, sales del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico; ácidos polifosfóricos, ácidos fosforosos, ácidos oligosilícicos, ácidos polisilícicos, poliácidos orgánicos de alto peso molecular, tales como, por ejemplo, los ácidos poli(met)acrilícos, ácidos poli(met)acrilícos copolímeros, ácidos polimaléicos, 10 ácidos polimaléicos copolímeros, derivados hidrosolubles de la caseína, de la celulosa, fécula, ácidos algínicos así como gumen de plantas. También entran en consideración los compuestos tensioactivos usuales, tales como emulsionantes, humectantes y tensioactivos.

15 5. Empleo simultáneo de agentes espesadores, tales como derivados de celulosa, poliacrilamina, alginatos, gumen de plantas, polímeros hidrosolubles, por ejemplo, óxido polietilénico.

20 6. Empleo simultáneo de di- o polialcoholes o di- ó bien poliaminas de alto y de bajo peso molecular.

25 Tienen especial preferencia las suspensiones, que se han obtenido bajo adición de un 0,05 hasta un 20 % en peso, referido al material de carga, de uno o varios de los aditivos mencionados bajo 4, 5 y 6. De igual valor, si bien menos favorable desde el punto de vista económico, es el empleo de materiales de carga de superficie modificada y, de esta manera, hidrofílicos, por lo cual se suprime, por regla general, la necesidad de aditivos.

Siempre que la estabilización de las suspensiones de materiales de carga se efectúe mediante aditivos orgánicos, su cantidad no deberá sobrepasar un 5 % referido al material de carga para no empeorar el comportamiento contra los incendios de los materiales espumados.

Especialmente cuando las suspensiones contengan aditivos según 4 y/o 5 y/o 6 y adicionalmente sean preparadas según los criterios mencionados bajo 1 y 3, se obtienen unas sedimentaciones excelentemente estables a la sedimentación con el comportamiento de fluidez ajustado al proceso de espumación.

Siempre que se empleen suspensiones de material de carga estabilizado por aditivos se emplearán preferentemente aquellos materiales de carga, que presenten como mínimo en un 90 % en peso un tamaño de partícula inferior a 20 micras y en, como mínimo, un 50 % en peso un tamaño de partículas inferior a 10 micras.

Naturalmente, se puede preparar la suspensión de material de carga también directamente antes de su mezcla con el poliisocianato, por ejemplo, dosificándose en una tubería de alimentación al recinto de mezcla, en el cual se realiza la mezcla del poliisocianato con la suspensión del material de carga, materiales de carga secos y agua y mediante un dispositivo de mezcla, por ejemplo, un tornillo sinfín, dentro de esta tubería de alimentación se produce in situ la suspensión acuosa del material de carga.

Al emplear aglutinantes hidráulicos, especialmente cemento, se prepararán las suspensiones por lo general directamente antes de la espumación con el componente isocianato, ya que el proceso de fraguado se desarrollará convenientemen-

te en el material espumado terminado. Sin embargo, se agregan durante la preparación de las suspensiones preferentemente los agentes de estabilización mencionados bajo 4-6, ya que influyen favorablemente el comportamiento de la espumación.

5 Para la obtención de los materiales espumados según la presente invención a partir de poliisocianatos y suspensiones acuosas de material de carga es necesaria la presencia de aminas terciarias como activadores, ya que los
10 poliisocianatos principalmente hidrófobos no reaccionan con suficiente rapidez con la suspensión acuosa. Catalizadores a emplear adicionalmente son aquéllos de la clase de sustancias conocidas por el especialista, por ejemplo, compuestos organometálicos. Dentro del margen de la presente invención
15 entran especialmente en consideración también las bases inorgánicas fuertes como catalizadores adicionales, que se pueden agregar a la suspensión acuosa de material de carga, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, carbonato sódico,
20 carbonato potásico así como, en general, las sales alcalinas de ácidos inorgánicos débiles u orgánicos, tales como terc.-fosfatos, boratos, sulfitos, acetatos. Los materiales de carga, que con limitada solubilidad en agua presenten una reacción fuertemente alcalina, pueden asumir la función de
25 un catalizador. Sin embargo, también al emplear estos productos, tales como lechada de cal, se ha de agregar una amina terciaria como catalizador.

 Asimismo es esencial, según la presente invención, que el pH de la suspensión acuosa del material de carga junto con el catalizador empleado ascienda como mínimo a 8, pre-
30

ferentemente como mínimo a 9.

5 Esto es sorprendente, ya que una limitación de éstas no vale, por ejemplo, para la espumación de isocianatos hidrófilos o iónicamente modificados y, por lo tanto, tampoco era de esperar.

10 Al emplear como mínimo parcialmente materiales de carga básicos estará, por lo general, ya dado un valor pH 8 en la suspensión. Si esto no es el caso, se deberá ajustar el mencionado valor pH de como mínimo 8 mediante la adición de sustancias básicas.

15 En caso de que la amina terciaria empleada como catalizador se agregue a la suspensión acuosa antes de la espumación, estará, por lo general, dado el pH necesario. Si esto no es el caso, se deberá ajustar un valor pH de como mínimo 8 mediante adición de alcalis, tal como, por ejemplo, lejía potásica, lejía sódica, sales básicas, o también mediante aumento de la cantidad de catalizador.

20 Al agregar el catalizador por separado, o en caso de que el catalizador esté disuelto en el poliisocianato, puede presentar la suspensión del material de carga antes de la mezcla con los demás componentes también un pH inferior, por ejemplo, de 7-8. Junto con el catalizador empleado en la receta de espumación deberá, sin embargo, ascender el pH como mínimo a 8. Para comprobar si una combinación de
25 suspensión de material de carga/catalizador es adecuada para la espumación según el procedimiento de la presente invención, se mezclan, por ejemplo, 100 g de suspensión con la cantidad de catalizador para ello prevista y se mide el pH.

30 Mediante el empleo de materiales de carga finamen-

te particulados en forma de suspensiones estabilizadas se suprimen las desventajas que van ligadas al empleo de polvos secos, ante todo la molesta formación de polvo en los aparatos mezcladores, dosificadores y espumadores. Tienen especial preferencia las suspensiones que se han estabilizado, de manera que la suspensión se mantenga bombeable durante días o semanas y una sedimentación parcial se pueda eliminar en cualquier momento mediante una breve agitación. Siempre que a las suspensiones de los materiales de carga para la estabilización o bien para el ajuste del comportamiento reológico se le agreguen sustancias orgánicas, tales como polímeros, oligómeros, emulsionantes, agentes tensioactivos, se deberá cuidar de que su cantidad no sobrepase convenientemente un 5 % de sustancia orgánica, referido a la cantidad de sustancia total. Naturalmente es, sin más, posible emplear cantidades mayores de material orgánico en la fase acuosa, pero esto no está dentro del sentido de la presente invención. Más bien es la meta de la invención preparar materiales espumados, que contengan el máximo contenido posible de material inorgánico incombustible, pero que, sin embargo, se puedan obtener según la simple tecnología introducida para los materiales espumados de poliuretano. Esto se logra con poliisocianatos como aglutinantes, siempre y cuando se mantengan los demás criterios de la presente invención.

Las suspensiones de material de carga empleadas muestran preferentemente una viscosidad superior a 100 cP, para garantizar un comportamiento reológico favorable para la espumación. Por otra parte, deberán tener buena fluidez y no presentar en caso alguno consistencia grumosa. Preferentemente no se sobrepasará una viscosidad de 10.000 cP. Deberá

garantizarse una buena e íntima mezcla con el poliisocianato en los aparatos de espumación usuales. Por otra parte, el contenido en materiales de carga en la suspensión acuosa deberá ser lo más alto posible para no introducir en el material espumado más agua de la imprescindible. En dependencia del tamaño de partícula y de la forma de las partículas del material de carga se encontrará la concentración del material de carga entre un 30 y 80 %. Tiene preferencia un contenido de un 50 - 70 %. Concentraciones inferiores se deberán, por lo general, escoger cuando no se emplean materiales de carga esféricos, tales como, por ejemplo, amianto, talco, arcilla.

También es posible preparar primeramente de los materiales de carga inorgánicos y agua así como, en caso dado, aditivos, unas masas de material de carga acuosas altamente viscosas, que tengan buena estabilidad al almacenamiento y al transporte y diluir estas masas antes de la espumación con agua o suspensiones líquidas a la viscosidad y reología necesaria.

La obtención de los materiales espumados inorgánico-orgánicos de la presente invención es sencilla. Tan sólo es necesario mezclar homogéneamente el poliisocianato líquido con la suspensión acuosa de material de carga en presencia de un catalizador de amina y de un estabilizador de silicona, con lo que rápidamente se inicia la espumación y se endurece la emulsión primaria formada.

En la mezcla asciende la proporción en peso entre la suspensión del material de carga y el poliisocianato entre 1:2 y 6:1, preferentemente entre 2:3 y 4:1. Si bien es posible emplear más poliisocianato, esto tiene, sin embar-

go, como consecuencia una disminución de los componentes inorgánicos y empeora el comportamiento contra los incendios.

5 El contenido en los materiales espumados de materiales de carga inorgánicos de partícula fina deberá encontrarse entre un 30 y 85 %.

El proceso de espumación se inicia por el dióxido de carbono formado por la reacción entre el poliisocianato y el agua. Naturalmente, se puede fomentar mediante agentes de propulsión adicionales, tales como, por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos flúor-clorados, aire, nitrógeno, hidrógeno, etc.

10 En el caso de estar presentes grandes cantidades de materiales de carga alcalinos absorbentes de ácido carbónico, tales como hidróxido de calcio, será, por lo general, necesario agregar tales agentes de propulsión como componente adicional. La mezcla de los componentes no es estable. Los así llamados "tiempos de procesamiento" o "tiempos de reposo" durante los cuales son elaborables las mezclas, dependen, ante todo, de la clase y cantidad del catalizador así como de la reactividad del poliisocianato. Se encuentran entre 0,2 segundos y unos 30 minutos. Naturalmente son posibles tiempos de reposo más largos, pero éstos influyen el proceso de espumación y, ante todo, la calidad de la espuma. Tienen preferencia tiempos de reposo entre aproximadamente 2 segundos y 10 minutos.

15 De esto se desprende que, por lo general, la mezcla se realiza directamente antes de la conformación.

La obtención de las nuevas espumas de poliúrea inorgánico-orgánicas se puede realizar según tecnologías en principio conocidas, por ejemplo, en la forma como se obtie-

nen los poliuretanos colados o espumados. Se pueden trabajar tanto en forma discontinua como también continua. Como la reactividad se puede regular entre muy amplios límites por la clase y cantidad del catalizador agregado, no hay, en principio, problema alguno para fabricar también en forma discontinua piezas conformadas mayores ajustando simplemente a tiempos de procesamiento correspondientemente más largos.

Con preferencia, se mezclan los componentes según las tecnologías usuales para la obtención de espumas de poliuretano en forma continua en una cámara mezcladora de breve tiempo de residencia y a continuación se endurece bajo conformación. Para ello se cuele la mezcla líquida o pastosa, por ejemplo, en moldes, se aplica sobre superficies o se rellena en profundizaciones, grietas, intersticios y similares. Al mezclar puede oscilar entre amplios límites la proporción entre el poliisocianato y la suspensión acuosa del material de carga, pero, sin embargo, para obtener productos que reúnan buenas propiedades mecánicas con un comportamiento favorable contra los incendios deberá ascender la proporción en peso entre la suspensión del material de carga y el poliisocianato entre 1:2 y 6:1. Se da preferencia a una proporción entre 2:3 y 4:1.

De las proporciones cuantitativas mencionadas se desprende que para la obtención de estos materiales espumados las proporciones cuantitativas entre poliisocianato y suspensión de material de carga no son críticas. Esto es especialmente ventajoso, ya que la fabricación continua a través de aparatos de transporte y cámaras mezcladoras no se precisa prestar atención a una dosificación exacta. Además se pueden emplear instalaciones de transporte robustas,

tales como bombas de engranaje o bombas de tornillos sinfín excéntricas.

5 Siempre que en la espumación estén también presentes aditivos bastamente dispersados, tales como, por ejemplo, grava, arena, fragmentos de vidrio y de ladrillos, vidrio
soplado, arcilla soplada, pizarra soplada, se puede efectuar la mezcla de los componentes también según los métodos de la tecnología del hormigón conocidos, donde convenientemente sólo se activa muy poco. Por ejemplo, se puede mezclar pri-
10 meramente uno de los componentes líquidos, convenientemente la suspensión del material de carga, primeramente en un mezclador con el material aditivo basto, a continuación mezclar con el poliisocianato y colar la mezcla heterogénea en correspondientes moldes o huecos, donde endurece bajo espuma-
15 ción.

En la fabricación de materiales espumados según el procedimiento de la presente invención se recomienda, también al emplear materiales de carga neutros o débilmente ácidos, el empleo simultáneo de agentes de propulsión. El empleo de
20 grandes cantidades de materiales de carga alcalinos, tales como hidróxido de calcio, o también al emplear suspensiones alcalizadas, es obligatorio el empleo simultáneo de agentes de propulsión. Aquí se trata de líquidos inertes con el margen de ebullición entre -25°C y $+80^{\circ}\text{C}$. Los puntos de ebullición de los agentes de propulsión se encuentran preferente-
25 mente entre -15°C y $+40^{\circ}\text{C}$. Los agentes de propulsión se emplean, referido a la mezcla de reacción, en cantidades entre 0 y 50 % en peso, preferentemente 2-30 % en peso.

30 Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, me-

tanol, etanol, alcanos halógeno-sustituídos, tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además, butano, hexano, heptano o

5 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

10 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.

15 Se ha de acentuar expresamente que una ventaja especial del procedimiento de la presente invención es que no se precisan necesariamente agentes de propulsión, ya que en la reacción del poliisocianato con la suspensión acuosa de los materiales de carga se liberan cantidades suficientes

20 de dióxido de carbono para hacer espumar la emulsión primaria. Se encuentra aquí también una ventaja en comparación con los materiales espumados obtenidos bajo el empleo simultáneo de soluciones de silicato alcalino como componente reactivo, donde el dióxido de carbono es absorbido prácticamente

25 en forma cuantitativa y sirve como endurecedor para la solución de silicato, siempre que en peso no se emplee más silicato que poliisocianato. Por esta razón es obligatorio el empleo simultáneo de agentes de propulsión en estos materiales espumados.

30 Por el contrario, dentro del margen de la presente

invención se puede prescindir fundamentalmente de los agentes de propulsión, o como mínimo reducirlos en su cantidad con respecto al actual estado de la técnica, lo que desde el punto de vista económico así como también ecológico se ha de considerar como ventaja.

Para hacer valer totalmente estas ventajas no se emplean o sólo en cantidades subordinadas materiales de carga básicos o aditivos alcalinos, siempre que no se necesiten como catalizadores o, por ejemplo, para corregir una eventual merma primaria que se presente.

Según la presente invención se emplean aminas terciarias como catalizadores, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-coco-morfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametil-dietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butan-diamina, 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 catalizadores, son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/u óxido etilénico.

Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 229

290, por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

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

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

15 Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II) y las sales dialquilestannosas de ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, diacetato dibutil-estánnico, dilaurato dibutilestánnico, maleato dibutilestánnico o diacetato dioctilestánnico.

20 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, 25 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 poliisocianatos.

30 Según la presente invención se pueden emplear tam-

bién 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 oléico o dietanolamina ácido estearínico. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como el ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico o de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

En la realización del procedimiento de la presente invención se emplean simultáneamente estabilizadores de espuma del tipo de los poliésterpolisiloxanos conocidos. Esto resulta sorprendente ya que tales estabilizadores no son necesarios para la obtención de materiales espumados hidrófilos según la publicación alemana DOS 2 319 706 y una adición de estabilizadores de silicona en la espumación de poliisocianatos iónicos con suspensiones de materiales de carga en muchos casos hasta resulta perjudicial y conduce a la pérdida de las buenas propiedades.

Como estabilizadores de silicona se emplean compuestos usuales en el mercado, en sí conocidos. Representantes típicos de esta clase de sustancias se describen, por ejemplo, en las patentes US 2 834 748, 2 917 480 y 3 629 308.

Según la presente invención se pueden emplear también reguladores de las células de clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes grasos o dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes e inhibidores de la inflamación de clase en sí conocida, por ejemplo, triscloroetil

fosfato o fosfato amónico y polifosfato amónico, además estabilizadores contra las influencias envejecedoras y climáticas, plastificantes y sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático.

5 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 inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestático y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, por ejemplo,
10
15 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.
20

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
25
30

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.

Frecuentemente se emplean 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 Hochtlen, 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 invención 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.

Siempre que la cantidad de calor desarrollada en la reacción entre los componentes no sea suficiente, se pue-

de 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.

5 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, tetraclorocarb-
10 bono, bencina ligera como aditivos. Sin embargo, la función del agente de propulsión puede ser asumida por el agua contenida en la mezcla.

Los materiales espumados se pueden preparar también con ayuda de gases inertes, especialmente aire. Por
15 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 directamente una espuma que endurece a continuación bajo
20 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 de mezcla, por ejemplo, forma y velocidad del agitador,
25 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 0,3 g/cm³, obteniéndose, en la mayoría de los casos, pesos específicos en la espuma fresca húmeda entre 0,01 y 0,2 g/cm³. Las espumas
30 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 0,005 y 0,25 g/cm³, preferentemente 0,01-0,1 g/cm³.

5 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 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, 10 calentamiento por infrarrojos, ultrasonido o efectos de alta frecuencia se puede seleccionar para cada caso según las metas de la técnica de aplicación deseadas. 15

La mezcla de reacción conteniendo agente de propulsión se puede aplicar, por ejemplo, sobre sustratos calientes, fríos o también irradiados por rayos infrarrojos o 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 llenador o aislante o inhibidor de la humedad. La mezcla 20 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 re- 25 30

forzadores, bien sean alambres inorgánicos y/u orgánicos o bien 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 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 elementos de construcción, por ejemplo, en forma de piezas conformadas tipo sandwich obtenidas directamente o ulteriormente por laminación con metal, vidrio, material sintético, etc., en caso dado espumadas, siendo de gran ventaja el favorable comportamiento contra la inflamación en estado húmedo o seco. Asimismo, se pueden emplear también como cuerpos huecos, por ejemplo, como recipientes, para mercancías a mantener, en caso dado, húmedas o frías, como materiales filtrantes o intercambiadores, como soportes para catalizadores 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 fabricación 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 endurecimiento preparando, por ejemplo, en una cámara mezcladora la mezcla de reacción y dosificando simultáneamente el agente de propulsión de fácil volaticidad, tal como diclorodifluor-

metano, triclorofluorometano, 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 endurecedor, fijándose la espuma que se forma y que, en caso dado, contiene además emulsionantes y estabilizadores de la espuma y demás agentes auxiliares. Además, la mezcla de reacción, por lo pronto aún líquida, se puede propulsar a una espuma mediante introducción de gases que, en caso dado, están 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 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 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 con la solución acuosa de silicato alcalino y se endurece así bajo espumación.

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, mate-

5 riales de embalaje, materiales de construcción con buena 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, como capas de cobertura metálicas en la construcción de edificios, vehículos y aviones.

10 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 10-100 kg/m³.

15 Para lograr propiedades favorables contra incendio se emplea el componente inorgánico-acuoso en exceso en peso. Para alcanzar los pesos específicos en bruto bajos deseados se emplearán simultáneamente en la mayoría de los casos agentes de propulsión, por ejemplo, aire, hidrocarburos halogenados o sustancias disociadoras de gas, por ejemplo, H₂O₂.

20 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
25 debido a sus excelentes propiedades contra la inflamación así como buenas propiedades amortiguadoras del calor, son de especial interés como materiales aislantes ligeros para el sector de la construcción.

30 El excelente comportamiento contra la inflamación se puede mejorar mediante la adición de halógeno y/o compues-

5 tos del fósforo, 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.

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

15 Para el terreno constructivo en el sector de la 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, pizarra, piedra pómez, etc., con los materiales espumados ligeros arriba mencionados.

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

30 De esta manera, se pueden fabricar elementos de 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 Según el procedimiento de la presente invención se obtienen preferentemente materiales espumados duros. Para ello se espuman poliisocianatos, que contienen menos de un 30 % y, especialmente, menos de un 10 % de polioles, poliésterpolioles o poliéterpolioles. El contenido NCO de tales poliisocianatos se encuentra preferentemente en un 20-32 % en peso.

10 Sin embargo, también es posible, si bien menos preferente, obtener materiales espumados semiduros y blandos hidrófobos, tal y como se emplean, por ejemplo, como materiales de tapicería absorbentes de los golpes para las partes de seguridad en la construcción del automóvil, como espuma de relleno, etc. Para ello se emplean poliisocianatos
15 modificados con poliéteres o poliésteres o también mezclas de poliisocianatos con poliésteres usuales y/o poliéterdicoles. En este caso se ha de cuidar de que un eventual contenido en secuencias éter hidrófilas, por ejemplo,
20 $-(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O})_x$ no sobrepase un 20 %, preferentemente no sea superior a un 10 % de la cantidad total de poliéter o bien poliéster.

30 En todos los casos se ha de garantizar que el poliisocianato o bien el producto de adición previo de poliisocianato con poliéster o bien poliéter sea insoluble en agua, al mezclar con agua forme una emulsión bifásica y endurezca a un material espumado hidrófobo.

Bajo un material espumado hidrófobo, tal y como se obtiene según el procedimiento de la presente invención, se ha de entender un material espumado, que después de 24 horas de almacenamiento bajo agua esponje linealmente como má-

ximo en un 5 %. Preferentemente se encuentra la dilatación en longitud lineal después de almacenar durante 24 horas en agua por debajo de un 2 %.

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, urea, formaldehído, fenolformaldehído, poliimida, y, de esta manera, obtener materiales aislantes que se destacan por su buen comportamiento contra la inflamación.

20 Con la mezcla formadora de espuma se pueden espumar también vellones, tejidos, rejillas, elementos 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,
25 un comportamiento favorable contra los incendios, que eventualmente se pueden emplear directamente como elemento de construcción en el sector de la construcción, de los muebles, de los vehículos y aviones.

30 Los materiales espumados de la presente invención se pueden mezclar con el terreno en forma de grumos, en ca-

so 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, plantones y plantas o flores de corte. Mediante espolvoreo de las mezclas sobre terreno intransitable o sulto, 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.

10 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.

20 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.

25 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, 30 iglús, hermetizaciones, para rellenar grietas, para enfos-

car, fundamentar, aislar, decorar, como material de recubrimiento, de piso y de capas. Su empleo como aglutinante o mortero de 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 continuación, 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.

5 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.

10 Las espumas obtenibles según la presente invención se pueden secar 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
15 tales como metanol, etanol, acetona, dioxano, benceno, cloroforno y similares o aire, CO₂, vapor caliente. En forma análoga se puede también tener en consideración un tratamiento ulterior de los cuerpos conformados húmedos o secos mediante
20 enjuagado o impregnación con líquidos acuosos o no acuosos, ácidos, neutros o básicos, o gases, por ejemplo, ácido clorhídrico, 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, baños de
25 galvanización, soluciones de catalizadores o etapas previas de catalizador, y odorantes.

30 Los nuevos materiales espumados compuestos son adecuados, siempre que tengan pesos específicos entre aproximadamente 50 y 900 g/l, como material de construcción, ya

que son resistentes a la tracción y a la presión, tenaces, rígidos y, sin embargo, elásticos, así como por presentar una alta estabilidad de forma bajo calor y difícil inflamabilidad.

5 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 aislamientos.

10 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
15 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
20 formas huecas arbitrarias, tal y como se forman según los métodos usuales por encofrado.

Asimismo se pueden rellenar huecos, grietas, intersticios en forma simple con la mezcla de reacción, obteniéndose una adhesión muy firme entre los materiales unidos.
25 Asimismo se pueden obtener enfoscados interiores aislantes simplemente mediante pulverización.

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,
30 clavado, taladrado, fresado y permiten así múltiples posibi-

lidades de elaboración y aplicación.

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 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 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.

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, 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,
5 algodón, paja, popkorn, cok, partículas de polímeros relle-
nados 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 algu-
nos como ejemplo y pudiéndose presentar éstos, por ejemplo,
10 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, poliés-
15 teres alifáticos y aromáticos, resinas de melamina-úrea o
fenólicas, resinas de poliactal, poliepóxidos, polihidran-
toínas, poliúreas, poliésteres, poliuretanos, poliimidaz,
poliamidas, polisulfonas, policarbonatos, naturalmente tam-
bién copolímeros arbitrarios, así como residuos de materia-
20 les sintéticos y goma.

Dentro del margen de la presente invención es un
modo de trabajo especialmente preferente el agregar, no sólo
a la fase acuosa, sino también al poliisocianato, materiales
de carga de partícula fina, por ejemplo, cal, cemento, anhi-
25 drita, creta, arcilla, etc., para, de esta manera, enriquecer
el material espumado lo más altamente posible con materiales
de carga inorgánicos. Aquí se pueden emplear también suspen-
siones de poliisocianato-material de carga estabilizadas.
Si la emulsión-suspensión obtenida por mezcla de la suspen-
30 sión de poliisocianato con la suspensión acuosa se emplea

a continuación para la espumación de aglomerados de material inorgánico bastamente dispersados, tales como, por ejemplo, arcilla soplada, vidrio soplado, pizarra soplada, grava, gravilla, fragmentos de vidrio o de ladrillos, entonces se obtiene en forma sencilla y sin gran gasto de energía y, en especial, sin un ulterior calentamiento materiales de construcción de valor calorífico extraordinariamente bajo y, por lo tanto, un excelente comportamiento contra los incendios, en especial una alta resistencia al fuego.

5

10 Es la ventaja esencial del modo de trabajo de la presente invención que partiendo de materias primas inorgánicas existentes en exceso mediante reacción adecuada y detalladamente descrita anteriormente con poliisocianatos según una tecnología sencilla y ahorradora de energía se obtienen valiosos

15 materiales de material espumado, que se destacan por su reducido valor calorífico y excelente duración de su resistencia al fuego.

Ejemplos

Productos de partida

20 A) Poliisocianatos

A 1: 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 200 cP. (Proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 44,3 % en peso,

25 proporción de 3 núcleos: 23,5 % en peso; proporción en poliisocianatos de más núcleos: 32,2 % en peso; contenido

en NCO: 31,4 % en peso).

5 A 2: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 400 cP (proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 45,1 % en peso, 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 A 3: Poliisocianato preparado en forma correspondiente con una viscosidad a 25°C de 1700 cP (proporción en poliisocianatos de 2 núcleos: 40,3 % en peso, de 3 núcleos: 34,0 % en peso, de más núcleos: 25,7 % en peso, contenido en NCO: 30,4 % en peso).

15 A 4: A 4500 g del poliisocianato A 2 se le gotean bajo agitación a temperatura ambiente 120 g de dietilenglicol en el plazo de 30 minutos. La mezcla de reacción se calienta así hasta 35°C; continuando la agitación durante 8 horas a temperatura ambiente se obtiene el semiprepolímero de poliisocianato A 4, contenido en NCO: 27,3 % en peso, viscosidad: 6000 cP a 25°C.

20 A 5: 3000 g de poliisocianato A 2 se hacen reaccionar con 90 g de glicerina durante 2 horas a 60°C. Se obtiene el semiprepolímero de poliisocianato A 5, contenido en NCO: 26,6 % en peso, viscosidad: 12000 cP a 25°C.

25 A 6: 10 kg de poliisocianato A 2 se introducen en un aparato provisto de agitador bajo nitrógeno. Se gotean 10 g de óxido propilénico a temperatura ambiente y se agita durante 1 hora. Después se retira el óxido propilénico en exceso a 40°C mediante conducción por encima de nitrógeno. 2 kg de un monoalcohol de óxido polietilénico iniciado a base de

n-butanol, del peso molecular medio 1145, 2,4 g de acetil-acetonato de estaño y 4,8 g de p-toluenosulfonato de metilo se agregan y se agita durante 3 horas a 100°C. Para bloquear el catalizador se agregaron entonces 5 g de cloruro benzofli-

5 co y después de enfriar a temperatura ambiente se determinó la viscosidad y el contenido en NCO del semiprepolímero de poliisocianato, que lleva grupos alofanato resultante A 6, contenido en NCO: 24 % en peso, viscosidad: 745 cP a 25°C.

10 B) Suspensiones

B 1: 2400 g de una creta (peso específico 2,8; peso a gran-
nel 920 g/l, tamaño de partícula: 50 % < 10 µ, Ulmer
Weib "Jurastern" de la firma Montenovo-Werke), 960 g de agua
y 640 g de una solución acuosa al 50 % de hexametafosfato

15 sódico se mezclan entre sí íntimamente. La suspensión resul-
tante se ajustó con 91 g de una lejía potásica al 50 % a un
pH de 12,4.

Contenido en sólidos: 67,6 % en peso.

B 2: 2760 g de una creta según B 1 se suspendió bajo fuerte

20 agitación en 1300 g de agua y a continuación se agitó con
20 g de una lejía potásica al 50 %.

pH: 12,6

Contenido en sólidos; 68,1 % en peso.

B 3: 200 g de una creta (peso específico: 2,7; peso a gra-
nel 445 g/l, tamaño de partícula: diámetro de partícula es-
tatístico medio aproximadamente 1 µ, 70-80 % de las partícu-
las < 2 µ, Omyalite S de la firma Fa. Omya GmbH) se suspen-
den en 275 g de agua y la mezcla se ajusta a continuación con

25

7 g de lejía potásica al 50 % a un pH de 12,9.

Contenido en sólidos: 42,2 % en peso.

5 B 4: 600 g de una creta según B 3 se mezclan con 640 g de agua, 160 g de una solución acuosa al 50 % de hexametafosfato sódico y 30 g de lejía potásica al 50 %.

pH: 12,6

Contenido en sólidos: 48,6 % en peso

10 B 5: 400 g de hidrato de cal blanca (tamaño de partícula: 80 % < 30 μ , hidrato de cal blanca de la firma Arminia-Hydroka) se suspenden en 400 g de una solución acuosa al 0,5 % de una sal disódica de alto peso molecular de un copolímero de ácido maléico-etileno, se mezcla con 0,4 g de la sal sódica de una mezcla de parafina sulfoclorada C₁₀-C₁₄, con KOH al 50 % se ajusta a un pH de 12,4 y se diluye con
15 150 g de agua. Contenido en sólidos: 42,5 % en peso.

B 6: De 400 g de hidrato de cal blanca según B 5, 400 g de agua, así como 6,4 g de una sal sódica de alto peso molecular de un ácido policarboxílico (Polisal CA de la firma BASF) se prepara una suspensión que con lejía potásica al
20 50 % se ajusta a un pH de 12,4. Contenido en sólidos: 50,3 % en peso.

B 7: 400 g de caolina (China Clay SBS, tamaño de partícula: 90 % < 2 μ , firma Bassermann u. Grolmann) se introducen bajo agitación en una solución de 1,6 g de polifosfato sódico (Calgon PTH de la firma Benckiser-Knapsack GmbH) y 5,5 g
25 de lejía potásica al 50 % en 400 g de agua. La suspensión resultante presenta un pH de 12,1 y un contenido en sólidos de un 50 %, en peso.

- 5 B 8: 400 g de creta (Sokal P 2, tamaño de partícula: 80 % < 2 μ , firma Deutsche Solvay AG) se introducen en una solución de 3,2 g de Polisal CA según B 6 en 400 g de agua y se agita. La suspensión formada se ajusta con 2,5 g de lejía potásica al 50 % a un pH de 12,1 y presenta un contenido en sólidos de un 50 % en peso.
- 10 B 9: 400 g de sulfato de bario (Blanc fixe tamaño de partícula: 80 % < 2 μ , firma Bassermann u. Grolmann) se introducen y agitan en una solución de 1,6 g de Calgon PTH según B 7 en 400 g de agua y la suspensión se ajusta con 5 g de lejía potásica al 50 % a un pH de 12,5. Contenido en sólidos: 50,1 % en peso.
- 15 B 10: Empleando 0,3 % en peso de polisal CA según B 6, referido a los sólidos, se preparó una suspensión de amarillo de óxido de hierro (amarillo de óxido de hierro 1420, tamaño de partícula 90 % < 1 μ , firma Bayer AG). Contenido en sólidos: 60,5 % en peso
pH: 9,8.
- 20 B 11: Dióxido de titanio (Bayertitan R-KB-3, tamaño de partícula 90 % < 1 μ , firma Bayer AG) se suspendió en agua, empleando simultáneamente 0,4 % en peso de polisal CA según B 6, referido a los sólidos.
Contenido en sólidos: 75 % en peso
pH: 9,0.
- 25 B 12: 400 g de creta según B 8 se mezclaron con 400 g de agua y 3,2 g de polisal CA según B 6. Contenido en sólidos: 50,2 % en peso, pH: 10,0.

B 13: 75 g de creta según B 8 se suspendieron en 75 g de agua y con 3,2 g de KOH al 50 % se ajustó a un pH de 12,9. Contenido en sólidos: 51 % en peso.

5 B 14: 75 g de creta según B 8 se suspendieron en 75 g de agua. Contenido en sólidos: 50 % en peso; pH: 9,0.

B 15: De 105 g de creta según B 8, 45 g de agua, 0,5 g de polisal CA según B 6 se preparó una suspensión con un contenido en sólidos de un 70 % en peso y un pH de 9,8.

10 B 16: 600 g de silicato de magnesio-aluminio (material de carga E 40, tamaño de partícula 80 % < 1 μ , firma Bayer AG) se introdujeron y agitaron en 400 g de agua, que contenía 3,2 g de polisal CA según B 6. La suspensión tenía un contenido en sólidos de un 60 % en peso y un pH de 9,5.

15 B 17: De 600 g de creta según B 8, 400 g de agua y 3,2 g de polisal CA según B 6, se preparó una suspensión. Contenido en sólidos: 60 % en peso
pH: 10,0.

C) Agentes auxiliares

20 C 1: Estabilizador (poliéterpolisiloxano L 5340 de la firma Union Carbide Corp.)

C 2: Agente de propulsión: triclorofluórometano

C 3: Catalizador (compuesto de un 75 % en peso de N,N-dimetilaminoetanol y 25 % en peso de diazabiciclooctano)

C 4: Catalizador: N,N-dimetilbencilamina

25 C 5: Agua

C 6: Catalizador: dilaurato de estaño di-n-butílico

C 7: Emulsionante: solución acuosa al 44 % de silicato sódico (proporción molar $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:2$), firma Henkel

C 8: Lejía potásica acuosa al 50 %

5 Ejemplos 1-14 (Variación de los poliisocianatos)

Los ejemplos se han resumido en la tabla 1.

Las proporciones cuantitativas entre poliisocianato y suspensión acuosa se mantienen constantes 1:1, pero se varía la clase de los poliisocianatos así como en algunos
10 ejemplos la cantidad de los agentes auxiliares empleados.

En una copa de cartón se introducen al poliisocianato a emplear en cada caso, o bien mezcla de poliisocianatos, el estabilizador (L 5340) así como, en caso dado, tricloro-
15 flúormetano como agente propulsor, a esta mezcla se le agregó una composición asimismo previamente mezclada de suspensión, catalizador, así como, en caso dado, adicionalmente agua, por lo general se mezcló durante 15 segundos mediante un
mezclador de laboratorio Pendraulik tipo LM 34 (firma
20 Pendraulik Maschinen und Apparate GmbH) y la mezcla espumada se vertió en un envase de papel donde endureció bajo espumación. Las indicaciones de cantidad son en g, las indicaciones de tiempo en segundos, aquí significan:

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

25 t_L = tiempo de reposo, período de tiempo desde el comienzo del mezclado hasta comenzar la espumación

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

El peso específico y la resistencia a la presión se determinaron 10 días después de la fabricación.

5 Los ejemplos 1-14 demuestran que empleando una receta ampliamente igual, donde se utiliza siempre la misma suspensión de creta inorgánica B 1, resultan bien adecuados los poliisocianatos A2-A6, que tienen una viscosidad de 400 - 12000 cP a 25°C. Si, por el contrario, se emplea sólo
10 el poliisocianato de baja viscosidad A 1, la mezcla espumada se hunde (ejemplos 8, 9, 12). Los poliisocianatos A 2 y A 3 de constitución química similar, pero de mayor viscosidad, suministran materiales espumados utilizables (ejemplos 6, 10, 11, 13). En la preparación de los materiales espumados se prestará atención a que la mezcla espumable no sea
15 ni muy líquida ni muy viscosa; las mezclas demasiado líquidas tienden a separación de fases, en las mezclas demasiado viscosas se observan fácilmente perturbaciones en el fondo del material espumado terminado. El poliisocianato modificado
20 con poliéter A 6 presenta en comparación con los demás poliisocianatos con igual activación unos tiempos de reacción considerablemente más cortos, lo que se debe probablemente a la mayor hidrofilia de A 6. En general, tienen los materiales espumados inmediatamente después de su preparación una
25 zona marginal o bien superficie frágil, que, sin embargo, después de algunos días se vuelve sólida y tenaz como en general. Los materiales espumados por un almacenamiento a temperatura ambiente, si bien, pierden en peso, ganan en tenacidad y resistencia.

Ejemplos 15-40 (Variación de las suspensiones)

Los ejemplos se han resumido en la tabla 2.

5 Las proporciones cuantitativas entre poliisocianato y sus-
pensión acuosa se mantienen constantes 1:1 como en los ejem-
plos 1-14. Como poliisocianatos se emplearon sólo A 4 en
mezcla con A 1 ó bien A 3, empleándose, sin embargo, distin-
tos tipos de suspensión B 2 - B 16 y variándose la cantidad
de agentes auxiliares (activador, agente propulsor, lejía
potásica, etc.). Las condiciones de obtención así como las
10 abreviaciones empleadas corresponden a las de los ejemplos
1-14.

Los materiales espumados inorgánico-orgánicos
ligeros, tenaces, así obtenidos presentan, por lo general,
un cuadro de células finas, regulares, pero, de vez en cuan-
15 do, presentan perturbaciones en el fondo, lo que se debe
probablemente al modo del procedimiento o bien a la consis-
tencia de la mezcla espumable. El peso específico y las re-
sistencias a la presión se determinaron unos 10 días después
de la preparación.

20 Esta serie de ensayos demuestra que también respec-
to a las suspensiones adecuadas es posible un amplio surtido
de distintos compuestos químicos, siempre que el tamaño de
partícula cumpla los criterios de la presente invención.

De los ejemplos se desprende además que no es obli-
25 gatoria la presencia de un agente estabilizador de la suspen-
sión, tal como, por ejemplo, polifosfato sódico, pero que sí
es deseable con respecto a la concentración de sólidos y la
viscosidad de la suspensión.

Siempre que se trabaje sin lejía potásica adicio-
30 nal se deberá aumentar considerablemente la proporción de

activador (ejemplo 34). Si bien se pueden lograr los tiempos de reacción cortos necesarios para la espumación también mediante el empleo de sólo lejía potásica prescindiendo de catalizadores de amina (ejemplos 28-32), las propiedades del material espumado obtenido son, sin embargo, malas, las células son irregulares y bastas con un peso específico alto y, al mismo tiempo, se desmoronan, tienen consistencia arenosa con bajas resistencias a la presión haciendo que el producto sea inadecuado para la aplicación industrial. Si se prescinde totalmente de la adición de compuestos básicos, tanto de la lejía sódica como también del catalizador de amina, no se pueden ajustar tiempos de reacción que entren en consideración para un espumado (ejemplos 26, 27).

Los catalizadores organometálicos (dosificados a través del componente poliisocianato) conducen a fenómenos de desmezclado en la mezcla de reacción espumable y dan materiales espumados de alta fragilidad y prácticamente ninguna resistencia a la presión, (ejemplos 37, 38).

Materiales espumados inorgánico-orgánicos utilizables se pueden obtener también sin ningún agente de propulsión adicional, encargándose de esta función el dióxido de carbono formado de la reacción isocianato-agua (ejemplos 35, 36).

Ejemplos 41-45

Estos ejemplos están resumidos en la tabla 3. Mientras en los ejemplos anteriores (1-40) se mantenía constante la proporción entre poliisocianato y suspensión, se varían en estos ejemplos las proporciones cuantitativas, empleándose como componente poliisocianato A 4 y la suspensión

B 17.

5 Como agentes auxiliares se emplean un estabilizador (C 1), una combinación de activador (C 3 y C 4) así como triclorofluórometano (C 2) como agente de propulsión. El estabilizador y el agente de propulsión se dosifican al componente orgánico, el activador se agrega a la suspensión.

Las condiciones de obtención así como las abreviaciones empleadas corresponden a las de los ejemplos 1-14.

10 Se obtienen materiales espumados inorgánico-orgánicos tenaces, que según aumenta la proporción en suspensión desarrollan menos calor durante el proceso de espumación, presentan mayores pesos específicos en bruto y propiedades repeledoras del fuego mejoradas.

15 Por razones de la combustibilidad y economía no tiene sentido una proporción en peso entre poliisocianato/suspensión $> 2:1$. Con una proporción $< 1:6$, por el contrario, es difícil alcanzar el calor de reacción necesario para una espumación libre de problemas, además se presentan fenómenos de desmezclado y los pesos específicos se encuentran muy altos.

20

Tabla 1

Ejemplo No.	Polisocianatos						Suspension Agente Auxiliar					tiempos de reaccion			
	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	B 1	P 1	C 2	C 3	C 4	C 5	t _R	t _L	t _S
1	20	-	-	130	-	-	150	1	10	2	2	3	15	60	190
2	-	-	-	150	-	-	150	1	20	4	2	8	15	50	150
3	-	-	-	100	-	50	150	1	20	4	2	10	15	30	110
4	-	-	-	-	-	150	150	1	20	4	2	10	10	17	60
5	-	-	75	-	-	-	150	1	20	4	2	10	10	20	100
6	-	-	150	-	-	-	150	1	20	4	2	10	15	55	85
7	-	-	-	-	-	-	150	1	20	4	2	10	15	40	116
8	150	-	-	-	150	-	150	1	20	4	2	10	15	45	-
9	150	-	-	-	-	-	150	1	30	4	2	10	15	48	-
10	-	150	-	-	-	-	150	1	30	4	2	10	15	55	145
11	-	150	-	-	-	-	150	1	30	4	2	10	15	50	120
12	150	-	-	-	-	-	150	1	5	4	2	10	15	55	-
13	-	150	-	-	-	-	150	1	5	4	2	10	15	55	-
14	-	20	-	130	-	-	150	1	20	4	2	10	15	35	150

POOR QUALITY

Tabla 1

Ejemplo No.	Poliisocianatos						Suspension B 1	Agente	
	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6		C 1	C
1	20	-	-	130	-	-	150	1	20
2	-	-	-	150	-	-	150	1	20
3	-	-	-	100	-	-	150	1	20
4	-	-	-	-	-	50	150	1	20
5	-	-	75	-	-	150	150	1	20
6	-	-	150	-	-	75	150	1	20
7	-	-	-	-	150	-	150	1	20
8	150	-	-	-	-	-	150	1	20
9	150	-	-	-	-	-	150	1	20
10	-	150	-	-	-	-	150	1	20
11	-	150	-	-	-	-	150	1	20
12	150	-	-	-	-	-	150	1	20
13	-	150	-	-	-	-	150	1	20
14	-	20	-	130	-	-	150	1	20

**POOR
QUALITY**

ion	Agente Auxiliar					tiempos de reacción		
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	t _R	t _L	t _S
I	20	2	2		3	15	60	190
I	20	4	2		8	15	50	150
I	20	4	2		10	15	30	110
I	20	4	2		10	10	17	60
I	20	4	2		10	10	20	100
I	20	4	2		10	15	55	85
I	20	4	2		10	15	40	116
I	20	4	2		10	15	45	-
I	5	4	2		10	15	48	-
I	20	4	2		10	15	55	145
I	5	4	2		10	15	50	120
I	-	4	2		10	15	55	-
I	-	4	2		10	15	35	105
I	20	4	2		10	15	35	150

Continuación Tabla 1:

Ejemplo Nr	Enjuiciamiento del material espumado	Peso específico kg/m ³	Resistencia a la presión, kp/cm ²
1	células finas, regular, tenaz, casi sin defectos en el fondo	22	0,3
2	células finas, regular, tenaz, defectos en el fondo	21	0,3
3	células finas, regular, tenaz, casi sin defectos en el fondo	18	0,3
4	células bastas, irregular, tenaz, defectos en el fondo	14	0,12
5	tamaño de células medio, regular, tenaz, ligeros defectos en el fondo	17	0,2
6	células finas, ligeramente irregular, tenaz, grandes defectos en el fondo	23	0,3
7	células finas, regular, tenaz, grandes defectos en el fondo	29	0,4
8	se hunde (ensayo de control)		
9	se hunde (ensayo de control)		
10	células finas, ligeramente irregular, tenaz, grandes defectos en el fondo	20	0,3
11	células finas, ligeramente irregular, tenaz, grandes defectos en el fondo	20	0,3
12	se hunde (ensayo de control)		
13	células finas, ligeramente irregular, tenaz, grandes defectos en el fondo	22	0,4
14	células finas, regular, tenaz, casi sin defectos en el fondo	21	0,4

Tabla 2

Ejemplo No.	Poliisocianatos				Agente Auxiliar		Suspension		Agente Auxiliar								tiempos de reaccion			
	A 1	A 3	A 4	A 4	C 1	C 2	cantidad	tipo	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	t _R	t _L	t _S			
15	20	-	130	130	1	20	150	B 2	2	2	3	-	-	-	15	60	195			
16	20	-	130	130	1	20	150	B 4	2	2	3	-	-	-	15	70	210			
17	20	-	130	130	1	20	150	B 6	2	2	3	-	-	-	15	90	170			
18	20	-	130	130	1	20	150	B 5	2	2	3	-	-	-	15	105	150			
19	50	-	100	100	1	30	150	B 7	4	4	4	-	-	-	15	30	130			
20	50	-	100	100	1	30	150	B 8	4	4	4	-	-	-	15	40	120			
21	50	-	100	100	1	20	150	B 9	4	4	4	-	-	-	20	40	155			
22	50	-	100	100	1	15	150	B 10	4	4	4	-	-	-	15	33	150			
23	50	-	100	100	1	15	150	B 11	4	4	4	-	-	7.2	15	16	140			
24	-	150	-	-	1	10	150	B 8	4	4	4	-	-	-	15	40	145			
25	-	150	-	-	1	10	150	B 12	4	4	4	-	-	-	15	34	150			
26	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	-	15	-	-			
27	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	-	15	-	-			
28	-	150	-	-	1	10	150	B 8	-	-	-	-	-	8	15	-	-			
29	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	16	15	-	-			
30	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	24	15	-	145			
31	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	40	15	-	20			
32	-	150	-	-	1	10	150	B 12	-	-	-	-	-	48	10	-	-			
33	20	-	130	130	1	10	150	B 12	4	4	4	-	-	1.6	15	11	160			
34	20	-	130	130	1	25	150	B 13	6	6	6	-	-	-	10	16	35			
35	20	-	130	130	1	25	150	B 14	4	4	4	-	-	2.4	10	16	35			
36,1	20	-	130	130	1	-	150	B 15	4	4	4	-	-	-	10	17	50			
37,1	20	-	130	130	1	10	150	B 15	3	3	3	3	3	-	15	66	240			
38,1	20	-	130	130	1	10	150	B 15	-	-	-	3	6	-	15	50	180			
39	20	-	130	130	1	10	150	B 15	4	4	4	-	-	-	15	27	150			
40	20	-	130	130	1	20	150	B 16	3	3	3	-	-	-	15	35	125			

i) En estos ejemplos el activador se agregó al poliisocianato directamente antes de la espumación.

Tabla 2

Ejemplo No.	Poliisocianatos			Agente Auxiliar		Suspension		Agente
	A 1	A 3	A 4	C 1	C 2	cantidad	tipo	C 3
15	20	-	130	1	20	150	B 2	2
16	20	-	130	1	20	150	B 4	2
17	20	-	130	1	20	150	B 6	2
18	20	-	130	1	20	150	B 5	2
19	50	-	100	1	30	150	B 7	4
20	50	-	100	1	30	150	B 8	4
21	50	-	100	1	20	150	B 9	4
22	50	-	100	1	15	150	B 10	4
23	50	-	100	1	15	150	B 11	4
24	-	150	-	1	10	150	B 8	4
25	-	150	-	1	10	150	B 12	4
26	-	150	-	1	10	150	B 12	-
27	-	150	-	1	10	150	B 8	-
28	-	150	-	1	10	150	B 12	-
29	-	150	-	1	10	150	B 12	-
30	-	150	-	1	10	150	B 12	-
31	-	150	-	1	10	150	B 12	-
32	-	150	-	1	10	150	B 12	-
33	20	-	130	1	25	150	B 13	4
34	20	-	130	1	25	150	B 14	6
35	-	-	130	1	-	150	B 15	4
36 ¹⁾	20	-	130	1	-	150	B 15	3
37 ¹⁾	20	-	130	1	10	150	B 15	-
38 ¹⁾	20	-	130	1	10	150	B 15	-
39	20	-	130	1	10	150	B 16	4
40	20	-	130	1	20	150	B 16	3

1) En estos ejemplos el activador se agregó al poliisocianato directamente antes de la espumación.

Agente Auxiliar

Tiempos de reacción

C 3	C 4	C 5	C 6	C 7	C 8	t _R	t _L	t _S
2	2	3	-	-	-	15	60	195
2	2	3	-	-	-	15	70	210
2	2	3	-	-	-	15	90	170
2	2	3	-	-	-	15	105	150
4	4	-	-	-	-	15	30	130
4	4	-	-	-	-	15	40	120
4	4	-	-	-	-	20	40	155
4	4	-	-	-	-	15	33	150
4	4	-	-	-	7.2	15	16	40
4	4	-	-	-	-	15	40	145
4	4	-	-	-	-	15	34	150
-	-	-	-	-	-	15	-	-
-	-	-	-	-	-	15	-	-
-	-	-	-	-	8	15	-	-
-	-	-	-	-	16	15	-	-
-	-	-	-	-	24	15	30	145
-	-	-	-	-	40	15	16	20
-	-	-	-	-	48	10	11	-
4	4	-	-	-	1.6	15	35	160
6	6	-	-	-	-	10	16	65
4	4	-	-	-	2.4	10	16	35
3	3	-	-	-	-	10	17	50
-	-	-	3	-	-	15	66	240
-	-	-	6	-	-	15	50	180
4	4	-	-	-	-	15	27	150
3	3	-	-	5	-	15	35	125

Tabla 2 continuación

Ejemplo Nr.	Enjuiciamiento del material espumado	Peso específico kg/m ³	Resistencia a la presión kp/cm ²
15	células finas, regular, tenaz	21	0,2
16	células finas, ligeramente irregular, tenaz	21	0,4
17	células finas, ligeramente irregular, tenaz	21	0,3
18	células finas, ligeramente irregular, tenaz	23	0,11
19	células finas, regular, tenaz	18	0,2
20	células finas, regular, tenaz	19	0,2
21	células finas, regular, tenaz	19	0,2
22	células finas, regular, tenaz	19	0,2
23	células finas, irregular, tenaz	18	0,09
24	células finas, regular, tenaz	23	0,4
25	células finas, regular, tenaz	22	0,4
26	no espuma, se desmezcla	} Ensayos de control	
27	no espuma, se desmezcla		
28	no espuma, despues de solidificar, frágil, masa desmezclada		
29	no espuma, despues de solidificar masa frágil		
30	espuma poco, tierno, arenoso, irregular		
31	se hunde parcialmente, tierno, arenoso, irregular		
32	se hunde, tierno, arenoso, irregular		
33	tamaño de células medio, irregular, tenaz, parcialmente desmezclado	19	0,2
34	células finas, ligeramente irregular, tenaz	18	0,2
35	células finas, ligeramente irregular, tenaz	27	0,3
36	células finas, regular, tenaz	21	0,3
37	poros bastos, tierno, arenoso, desmezclado	} Ensayos de control	
38	se hunde parcialmente, frágil, muy perturbado, desmezclado		
39	células finas, regular, tenaz	20	0,3
40	células finas, regular, tenaz	20	0,3

Tabla 3:

Ejempl No.	Poliso - cianato A 4	Agente Auxiliar		Suspension B 17	Activadores		Tiempo de reacción			Proporción en peso Polisocianato suspensión.	Peso especi fico kg/m ³	Resistencia a la pre- sión 2 kp/cm ²
		C 1	C 2		C 3	C 4	t _R	t _I	t _S			
41	150	1.5	15	75	3	3	15	25	80	2:1	12	0.15
42	150	1.5	15	150	3	3	15	25	115	1:1	20	0.3
43	75	1.5	20	150	4	4	15	33	80	1:2	32	0.3
44	50	2.5	15	150	8	8	15	20	33	1:5	59	0.2
45	37.5	2.5	15	150	8	8	15	20	35	1:4	81	0.08

Tabla 3:

Ejemplo No.	Poliiso - cianato A 4	Agente Auxiliar		Suspension B 17	Activadores		Tiempo reaccio	
		C 1	C 2		C 3	C 4	t_R	
41	150	1.5	15	75	3	3	15	2
42	150	1.5	15	150	3	3	15	2
43	75	1.5	20	150	4	4	15	3
44	50	2.5	15	150	8	8	15	2
45	37.5	2.5	15	150	8	8	15	2

Tiempo de reacción			Proporción en peso Poliisocianato suspensión.	Peso específico kg/m^3	Resistencia a la presión kp/cm^2
t_R	t_L	t_S			
15	25	80	2:1	12	0.15
15	25	115	1:1	20	0.3
15	33	80	1:2	32	0.3
15	20	33	1:3	59	0.2
15	20	35	1:4	81	0.08

N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento para la obtención de materiales de poliúrea ligeros, espumados e hidrófobos, con elevado contenido en materiales de carga, caracterizado porque se hacen reaccionar poliisocianatos libres de grupos iónicos, líquidos, insolubles en agua, que tengan una viscosidad de más de 200 cP y una funcionalidad de más de 2,1, con suspensiones
15 de carga inorgánicos que presenten un pH superior a 8, en presencia de estabilizadores de espuma del tipo de los poliéter-polisiloxanos y catalizadores de amina, presentando como mínimo un 50 % en peso de los materiales de carga suspendidos un tamaño de partícula inferior a 50 micras y
20 ascendiendo la proporción en peso entre material de carga-suspensión y poliisocianatos entre 1:2 y 6:1.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mínimo un 50 % en peso de los materiales de carga suspendidos presentan una granulometría inferior a 10 micras.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como mínimo un 50 % en peso de los materiales de carga presentan una granulometría inferior a 2 micras.

RS

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se emplean aquellas suspensiones estabilizadas de materiales de carga inorgánicos, que se emplean para la obtención de masas de aplicación o dispersiones de aplicación.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1-4, caracterizado porque como agentes de estabilización para las suspensiones se emplean una o varias sustancias seleccionadas de entre las siguientes clases de compuestos: sales del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido fosforoso, ácidos oligosilícicos, ácidos polisilícicos, ácidos poliacrílicos, ácido poli(met)-acrílico copolímero, ácido polimaléico, ácido polimaléico copolímero, polímeros hidrosolubles, derivados hidrosolubles de la celulosa, fécula, ácido algínico, gumen de plantas, polialcoholes, poliaminas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1-5, caracterizado porque se emplean aquellas suspensiones de material de carga estabilizadas, que tienen un contenido en material de carga de un 50-80 % en peso y una viscosidad entre 100 y 10.000 cP.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1-6, caracterizado porque se emplean aquellos poliisocianatos que tienen un contenido en NCO entre un 10 y 35 % en peso, preferentemente un 20 a 32 % en peso.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado porque se emplean poliisocianatos modificados cuya proporción en alcoholes o bien polioles empleados en caso dado para la modificación asciende a menos de un 30 % en peso.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1-8, caracterizado porque la proporción en peso entre materiales de carga inorgánicos (peso en seco) y componentes de polímero orgánico se encuentra entre 30:70 y 85:15.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 1-9, caracterizado porque la espumación se efectúa en presencia de aditivos orgánicos bastamente dispersados.

10 11.- Procedimiento para la obtención de materiales de poliúrea ligeros, espumados e hidrófobos, con elevado contenido en materiales de carga, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

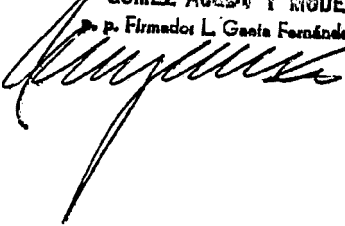
Esta Memoria consta de 66 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 MAYO 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEDO Y NODEL

p. Firmados L. García Fernández



129