



(14) ES	(15) NÚMERO 451.037	(16) A 1
(17) FECHA DE PRESENTACION 27-8-76		

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
35707/75 50235/75	29 de agosto de 1.975 8 de diciembre de 1.975	INGLATERRA INGLATERRA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08K, C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES QUE CONTIENEN BORO.

(71) SOLICITANTE (S)  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Imperial Chemical House, Milbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

(72) INVENTOR (ES)  
HERBERT JACKSON SCHEARING

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. JAIME GOMEZ-ACEBO

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de composiciones que contienen boro, de endurecimiento rápido y, más particularmente, a los productos derivados de los boratos, y al uso de los mismos.

5 Según la presente invención, se proporciona una composición que se obtiene mezclando entre sí una solución o suspensión acuosa de un borato de amonio o metal alcalino y un poliisocianato orgánico, dejando que la mezcla se endurezca.

10 Entre los ejemplos de boratos de amonio que pueden utilizarse se encuentran el baborato amónico y el pentaborato amónico.

15 Ejemplos de borato de metal alcalino que pueden utilizarse son los boratos de litio, boratos potásicos, por ejemplo, el pentaborato potásico, tetraborato potásico y metaborato potásico, y boratos de sodio, por ejemplo, el tetraborato sódico anhidro, el tetraborato sódico pentahidratado, el tetraborato sódico tetrahidratado, el metaborato sódico tetrahidratado, el metaborato sódico dihidratado y pentaborato sódico pentahidratado. El borato preferido es el tetraborato sódico decahidratado (bó-

20 rax) debido a su fácil disponibilidad.

El poliisocianato orgánico que se utiliza puede ser un poliisocianato simple o bien puede ser un prepolímero terminado en isocianato obtenido por la reacción de un exceso de un poliisocianato orgánico con un poliol polimérico.

25 Como ejemplos de poliisocianatos adecuados pueden mencionarse los diisocianatos alifáticos tales como el diisocianato de hexametileno, el diisocianato de tetrametileno, los diisocianatos de 2,2,4- y 2,4,4- trimetil hexametileno, diisocianatos aromáticos tales como el 2,4-diisocianato de tolideno, el 2,6-di-

30 isocianato de tolileno, el 4,4'-diisocianato de difenilmetano,

el diisocianato de 3-metildifenilmetano, el diisocianato de m-  
y p-fenileno, el 2,4-diisocianato de clorofenileno, el diisocia  
nato de zileno, el 1,5-diisocianato de naftaleno, el 4,4'-diiso  
cianato de difenilo, el 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo  
5 y el diisocianato de difenil éter, y diisocianatos cicloalifáti  
cos tales como los diisocianatos de dicitcloheximetano, diisocia  
natos de metilciclohexileno y el diisocianato de 3-isocianatome  
til-3,5,5-trimetilciclohexilo. Entre los triisocianatos que  
pueden utilizarse se incluyen los triisocianatos aromáticos ta-  
10 les como 2,4,6-triisocianatotolueno y triisocianatodifeniléter.  
Entre los ejemplos de otros poliisocianatos orgánicos se inclu-  
yen los productos de reacción de un exceso de un diisocianato  
con alcoholes polihídricos simples por ejemplo, el etilenglicol,  
1,4-, 1,3- y 2,3-butandioles, el dietilenglicol, dipropilengli-  
15 col, pentametilenglicol, hexametilenglicol, neopentilenglicol,  
propilenglicol, glicerol, hexametrioles, trimetilolpropano, pen  
taeritritol y productos de reacción de bajo peso molecular de  
los citados polioles con óxido de etileno u óxido de propileno.

También pueden utilizarse dímeros de uretediona o po-  
20 límeros de isocianurato de diisocianatos, por ejemplo, el 2,4-  
-diisocianato de tolileno, el 2,6-diisocianato de tolileno y  
sus mezclas, y los poliisocianatos de biuret obtenidos por la  
reacción de poliisocianatos con agua.

Pueden utilizarse mezclas de poliisocianatos, inclu-  
25 yendo las mezclas obtenidas por la fosgenación de las poliaminas  
mixtas preparadas por la reacción de formaldehído con aminas ar  
máticas, por ejemplo, anilina y ortotoluidina en condiciones aci  
dicas. Un ejemplo de la última mezcla de poliisocianato es el  
conocido como el MDI crudo, preparada por la reacción de formal  
30 dehído con anilina en presencia de ácido clorhídrico y que con-

siste en 4,4'-diisocianato de difenilmetano en mezcla con sus isómeros y con poliisocianatos de polifenilo enlazados con metileno conteniendo más de dos grupos isocianatos.

5 Otro material conteniendo poliisocianato que puede utilizarse es el residuo de destilación obtenido destilando prácticamente la totalidad del diisocianato volátil de un diisocianato de tolueno crudo preparado por fosgenación de una diamina de tolueno.

10 Los prepolímeros terminados en isocianato que pueden utilizarse en la preparación de composiciones según la presente invención se obtienen por reacción de un exceso de cualquiera de los poliisocianatos orgánicos anteriormente citados con un poliol polimérico, por ejemplo, un poliéster terminado en hidroxilo, poliésteramida, poliéster, polietertioéster, poliacetal o poliollefina.

15 Ejemplo de poliésteres terminados en hidroxilo y de poliésteramidas adecuados para su utilización en la preparación de prepolímeros son los obtenidos por métodos conocidos a partir de ácidos carboxílicos, glicoles, y, cuando es necesario, proporciones menores de diaminas o aminoalcoholes. Entre los ácidos dicarboxílicos adecuados se incluyen los ácidos succínicos, glutárico, adípico, subérico, azelaico, sebácico, ftálico, isoftálico y tereftálico, así como sus mezclas. Ejemplos de alcohóles dihidrónicos que incluyen el etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, el 2,3-butilenglicol, dietilenglicol, el 25 tetrametilenglicol, el pentametilenglicol, el hexametilenglicol, el decametilenglicol y el 2,2-dimetiltrimetilenglicol. Entre las diaminas o amino-alcoholes adecuados se incluyen la hexametilén diamina, la etilén diamina, mono-etanolamina y fenilendiaminas. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de poliésteres y

30

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

5            Como ejemplos de poliésteres terminados en hidroxilo que pueden hacerse reaccionar con un exceso de un poliisocianato orgánico, tal como se ha definido anteriormente, para formar un prepolímero, pueden mencionarse los polímeros y copolímeros de los óxidos cíclicos, por ejemplo, los óxidos de 1,2-alquile-  
10 no, por ejemplo, el óxido de etileno, la epíclorohidrina, el óxido de 1,2-propileno y el óxido de 1,2-butileno, el óxido de 2,3-butileno, el oxíciclobutano y tetrahidrofurano sustituidos. También podrían mencionarse los poliésteres obtenidos por la polimerización de un óxido de alquileno en presencia de un catalizador  
15 básico y agua, glicol o una monoamina primaria. Podrían utilizarse mezclas de estos poliésteres.

          Como ejemplos de polieterdioéteres adecuados para usar en la preparación de prepolímeros pueden mencionarse los productos de autocondensación de tioglicoles, por ejemplo, tiodiglicol,  
20 o de la condensación de tiodiglicoles con glicoles.

          Como ejemplos de poliacetales adecuados para utilizarse en la preparación de prepolímeros podrían mencionarse los productos de reacción de aldehidos, por ejemplo, el formaldehído, el  
25 acetaldehído y el butiraldehído, con alcoholes dihidricos, por ejemplo, el propilenglicol, butilenglicol y dietilenglicol.

          Como ejemplos de poliolefinas terminadas en hidroxilo adecuadas para usar en la preparación de prepolímeros se pueden mencionar los productos obtenidos por degradación oxidativa de  
30 poliolefinas de mayor peso molecular. Típicamente, pueden oxidarse los polímeros de butadieno o de sus copolímeros con otros

monómeros, por ejemplo, el estireno o acrilonitrilo, para producir un producto de menor peso molecular con grupos terminales isocianato-reativos. La insaturación etilénica residual podría eliminarse por hidrogenación. Como alternativa, el monómero olefina podría polimerizarse o copolimerizarse por (i) un mecanismo de radical libre o (ii) un mecanismo aniónico. Típicamente, en el caso (i) el monómero olefínico se polimeriza en presencia de iniciadores y a opción agentes de transferencia de cadena, ambos de los cuales llevan dos grupos isocianato-reativos o grupos que se convierten fácilmente en grupos isocianato-reativos. En el caso (ii) típicamente el monómero se polimeriza utilizando un iniciador que es compuesto que proporciona un polímero difuncional, cuyas funcionalidades terminales se convierten fácilmente en grupos isocianato-reativos por métodos perfectamente conocidos en la técnica.

Otros prepolímeros que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención son los obtenidos haciendo reaccionar una brea de alquitrán mineral que contiene grupos isocianatos-reativos, con un exceso de un poliisocianato orgánico, por ejemplo, uno o más de los poliisocianatos arriba definidos, a opción junto con un compuesto orgánico conteniendo grupos isocianatos-reativos, por ejemplo, los poliésteres, las poliésteramidas, los poliéteres y otros polímeros terminados en hidroxilo anteriormente definidos. Los prepolímeros de este tipo basados en brea de alquitrán mineral se describen en nuestra patente del Reino Unido No. 1.093.375.

Los poliisocianatos orgánicos y los prepolímeros de polyuretano terminados en isocianatos, preparados como se han descrito anteriormente, son generalmente estables a temperaturas normales y en ausencia de humedad. Cuando se encuentran pre

5 sentes como parte de una mezcla tal como se describe anteriormente, que contenga también una solución acuosa o una suspensión de un borato de amonio o metal alcalino, los grupos isocianatos libres reaccionarán con el agua presente formando un polímero que actúa como aglutinante.

Las proporciones relativas del borato y del poliisocianato orgánico en la mezcla pueden variar ampliamente, y se obtienen productos útiles con una relación entre el borato y el poliisocianato de 1:0,5 a 1:50 en peso,

10 Los compuestos se preparan simplemente mezclando la solución o suspensión acuosa del compuesto de borato con el poliisocianato orgánico hasta que la mezcla es prácticamente homogénea, siendo tal la cantidad de agua que se obtiene una mezcla en pasta que puede extenderse o fluida. La mezcla se endurece bastante rápidamente y, según la elección de los reactivos, puede permanecer elaborable durante tiempos que llegan de 20 a 30 minutos.

20 Según otra característica preferida de la invención, la mezcla puede contener también un compuesto orgánico polifuncional isocianato-reactivo que puede ser cualquiera de los polímeros terminados en hidroxilo anteriormente expuestos como adecuados para la preparación de los prepolímeros terminados en isocianatos. Otros compuestos orgánicos polifuncionales e isocianatos-reactivos que pueden ser utilizados incluyen los alcoholes polihídricos simples que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y de 2 a 4 grupos hidroxilo y los productos de reacción de bajo peso molecular de los mismos con óxido de etileno o con óxido de propileno; también están los aminoalcoholes, por ejemplo, la monoetanolamina, las poliaminas, por ejemplo, etilendiamina, la hexametilendiamina, las m- y p-fenilendiaminas y los

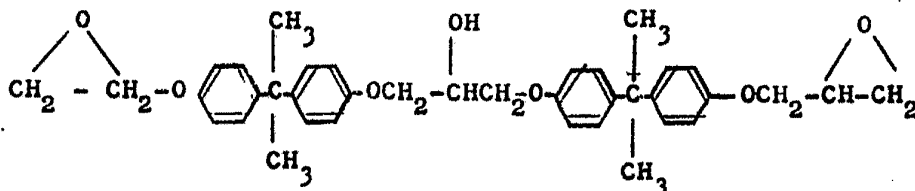
25

30

2,4- y 2,6-diaminotoluenos, resinas epóxido que contienen también grupos isocianatos-reactivos, por ejemplo, los productos que contienen el grupo hidroxilo obtenido por reacción entre el difenilolpropano y epiclorohidrina, las resinas alquídicas modificadas por aceites secantes y aceite no secante, el aceite de ricino, el aceite de ricino hidrogenado, los aceites de uretano, que son los productos de reacción de diisocianatos con los productos de la alcoholisis de un aceite secante, por ejemplo, los mono- o di-glicéridos del aceite de linaza y los alquidos de uretano, que son resinas alquídicas en cuya fabricación una parte del anhídrido ftálico ha sido sustituida por un diisocianato. Otro material particularmente útil, que puede utilizarse como compuesto orgánico isocianato-reactivo es el obtenido por la reacción a elevada temperatura de aceite de ricino con una resina compleja obtenida haciendo reaccionar entre sí resina natural, glicerol y una resina de resol a elevada temperatura. El aceite de ricino y la resina compleja pueden hacerse reaccionar en las proporciones de 95:5 a 20:80 partes en peso, a una temperatura de 230 a 250°C durante un tiempo de 1/2 a 2 horas. Típicamente, el aceite de ricino y la resina compleja, en la proporción de 4:1 en peso, se calientan juntos a una temperatura de unos 240°C durante unos 45 minutos. Para preparar la resina compleja, se calientan resina natural (colofonia), glicerol y el resol (preparado por la condensación de un mol de difenilolpropano con aproximadamente 4 moles de formaldehído en condiciones alcalinas acuosas en temperaturas moderadas) en las proporciones de aproximadamente 8,2:1,1:1,0 en peso, a una temperatura de hasta 275°C en una atmósfera inerte hasta que el valor ácido es inferior a 20 mg KOH/g.

Además, o en lugar de, el compuesto orgánico isociana

to-reactivo polifuncional, podría utilizarse un compuesto isocianato-reactivo orgánico monofuncional, que es preferentemente un alcohol monohídrico, pero que puede ser también un ácido monocarboxílico y, menos preferentemente, una monoamina. Ejemplos de alcoholes monohídricos son el metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, los butanoles isoméricos, hexanol, el iso-octanol, nonanol, decanol, dodecanol, cetanol, alcoholes insaturados tales como los alcoholes de alilo, oleilo y propargilo y los alcoholes de poliéter obtenidos por la interacción de óxidos de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno y/o óxido de propileno, con alcoholes monohídricos. También se puede utilizar un alcohol dióxidomonohídrico con la fórmula:



Ejemplos de ácidos monocarboxílicos adecuados son los ácidos monocarboxílicos saturados de la serie de los ácidos grasos normales que contienen de 2 a 18 átomos de carbono, incluyendo los ácidos grasos mixtos, derivados de la saponificación de los glicéridos naturales, y ácidos grasos insaturados, por ejemplo, los ácidos elaeostearico , linolénico, linoléico y oléico.

Podrían utilizarse mezclas de diferentes compuestos isocianato-reactivos orgánicos monofuncionales y polifuncionales así como de compuestos monofuncionales con polifuncionales.

Las soluciones o suspensiones acuosas de boratos de metal alcalino o amonio actúan como excelentes agentes emulsionantes para el poliisocianato orgánico y, si se utiliza, el compuesto orgánico isocianato-reactivo, tal como se ha descrito an

teriormente. En consecuencia, por lo general sólo es necesario agitar estos componentes orgánicos en el borato acuoso para asegurar su inserción satisfactoria.

5 La cantidad de compuesto isocianato-reactivo que se utiliza es preferentemente hasta la que sea teóricamente necesaria para reaccionar totalmente con todos los grupos isocianato en el poliisocianato orgánico. En la práctica, esta cantidad puede ser efectivamente un exceso, ya que parte del polisiocianato es utilizada por reacción con el borato acuoso. Un exceso mo-  
10 derado, de hasta un 25 % en peso de compuesto isocianato-reactivo sobre la cantidad teórica para la reacción con el poliisocianato podría también utilizarse, pero no conviene grandes excesos ya que podría quedar afectada negativamente las propiedades de la composición endurecida.

15 La patente del Reino Unido No. 1186771 describe y reivindica un procedimiento para la producción de productos silíceos que comprende hacer reaccionar una solución acuosa de un silicato de metal alcalino con un isocianato o isotiocianato orgánico.

20 Se ha comprobado ahora que la sustitución parcial del silicato de material alcalino en estos productos conocidos por un borato amónico o de metal alcalino proporciona composiciones que tienen la ventaja de que se endurecen mucho menos rápidamente que los productos compuestos únicamente por silicato. La ve-  
25 locidad de endurecimiento disminuye progresivamente a medida que aumenta la proporción del borato respecto al silicato.

30 Por lo tanto, la presente invención comprende igualmente composiciones tal como anteriormente se han definido, en las que hasta un 90 % en peso del borato amónico o de metal alcalino, basado en el compuesto anhidro, es sustituido por un silica-

to amónico o de metal alcalino.

5 El silicato de metal alcalino que se utiliza puede ser silicato de litio o silicato potásico, pero es preferentemente silicato sódico, que es un producto económico, fácilmente obte-  
nible, que se obtiene cómodamente en forma de solución acuosa conocida como "vidrio acuoso", conteniendo un 40 % o más de si-  
licato sódico. El silicato sódico en el vidrio acuoso tiene una  
relación molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de aproximadamente 3,3:1,0, pero  
10 puede utilizarse convenientemente cualquier silicato sódico so-  
luble en agua, con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de 1,65 a 3,86:  
:1,0.

Nuestra solicitud de patente en el Reino Unido pendien-  
te No. 33044/75 describe composiciones que se obtienen mezclando  
una solución acuosa de un silicato de metal alcalino o de amonio  
15 con al menos un compuesto no silicato de un metal polivalente  
con una solubilidad en el agua a 20°C de al menos 0,01 gramos/li-  
tro, en una cantidad al menos igual a la necesaria para la for-  
mación de un silicato metálico insoluble con todos los iones del  
silicato presentes, en presencia de (1) un polisocianato orgá-  
nico ó (2) polisocianato orgánico y un compuesto isocianato-  
20 -reactivo orgánico polifuncional, dejando que la mezcla se endu-  
rezca.

Se ha comprobado ahora que el silicato de amonio o me-  
tal alcalino en las composiciones anteriormente citadas, puede  
25 ser parcialmente o totalmente sustituido por un borato de amonio  
o metal alcalino para proporcionar composiciones que tienen pro-  
piedades similares pero que se endurecen más lentamente. Se  
afirma de nuevo que la velocidad de endurecimiento disminuye pro-  
gresivamente a medida que aumenta la proporción entre el borato  
30 y el silicato y llega a su valor mínimo cuando no existe ningún

silicato. Además, el compuesto de metal polivalente sin silicato puede ser total o parcialmente sustituido por un cemento hidráulico. Así, según otra característica más de la presente invención, en ella se proporciona una composición tal como anteriormente se ha descrito que contiene también al menos un compuesto de un metal polivalente en una cantidad de un 5 % a 100 veces la teóricamente necesaria para reaccionar totalmente con el borato de amonio o metal alcalino, o borato y silicato juntos y/o un cemento hidráulico.

Las proporciones preferidas del compuesto de metal polivalente, cuando se utilizan como anteriormente, es decir, en ausencia de cemento hidráulico, son de un 10 a un 8000 % de la cantidad teóricamente necesaria para completar la reacción con el borato/silicato.

El compuesto metálico polivalente sin silicato puede ser cualquier compuesto de un metal seleccionado en los grupos IB a VIII, ambos inclusive de la Tabla Periódica de elementos (tal como se contiene en el interior de la última tapa del libro "Advanced Inorganic Chemistry" de Cotton and Wilkinson, 2ª edición, publicado en 1956 por Interscience Publishers) que sea capaz de formar un borato o silicato fundamentalmente insoluble en agua y en el que el mismo compuesto tenga una solubilidad en el agua a 20°C de al menos 0,01 gramos/litro. Entre los compuestos metálicos polivalentes que pueden utilizarse se incluyen compuestos de cobre, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, cadmio, mercurio, aluminio, titanio, estaño, plomo, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel. Pueden utilizarse mezclas de compuestos de metal polivalente.

Los compuestos específicos de metal polivalente que pueden utilizarse incluyen cloruro de cobre (II), sulfato de

cobre (II), nitrato de cobre (II), acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), sulfato magnésico, cloruro magnésico, carbonato magnésico, hidróxido magnésico, cloruro cálcico, sulfato cálcico (hidratado), hidróxido de calcio, 5 carbonato cálcico, cloruro de estroncio, cloruro de bario, hidróxido de bario, cloruro de cinc, sulfato de cinc, cromato de cinc, acetato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc, hidróxido de cinc, sulfato de cadmio, cloruro de mercurio (II), sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, cloruro de estaño (II), cloruro de plomo (II), nitrato de plomo (II), sulfato de cromo (III), 10 cloruro de manganeso (II), cloruro de hierro (II), sulfato de hierro (II), cloruro de hierro (III), óxido de hierro (III), hidróxido de hierro (III), cloruro de cobalto (II), sulfato de cobalto (II), cloruro de níquel (II), nitrato de níquel (II) y sulfato de níquel (II). 15

Por razones económicas, se prefiere utilizar compuestos de metal polivalente fácilmente disponibles y económicos, por ejemplo, hidróxido de calcio, que tiene la ventaja adicional que sus compuestos con aniones son por su parte incoloros o blancos. 20

El compuesto de metal polivalente se emplea preferentemente en forma de una solución acuosa, o cuando la solubilidad del compuesto en agua es demasiado baja para permitir el empleo de la cantidad deseada en forma de solución, como pasta acuosa o suspensión acuosa. 25

Es fundamental que el compuesto de metal polivalente tenga solubilidad suficiente en el agua para permitirle sufrir una interacción química con la solución o suspensión de borato/silicato de amonio o metal alcalino. No pueden utilizarse compuestos que tengan muy baja solubilidad acuosa, como por ejemplo, 30

el sulfato de bario y el dióxido de titanio. Cuando se emplea una pasta o suspensión acuosa del compuesto metálico polivalente, el compuesto debe encontrarse en forma muy finamente dividida, preferentemente con un tamaño de partículas no superior a 75 micras.

El cemento hidráulico que puede utilizarse comprende cualquier miembro o miembros de dicha clase de materiales estructurales que se aplican en mezcla con agua que posteriormente se endurecen o fraguan como resultado de cambios físicos y/o químicos que consuman al menos parte del agua presente. Además del cemento Portland, otros cementos hidráulicos que pueden utilizarse, incluyen:

1. cementos de endurecimiento rápido, por ejemplo los que tienen un elevado contenido de alúmina.

2. cementos de bajas características técnicas, caracterizados por elevados porcentajes de silicato dicálcico y aluminoferrita tetracálcica y bajos porcentajes de silicato tricálcico y aluminado tricálcico.

3. cementos sulfato-resistentes, caracterizados por porcentajes excepcionalmente elevados de silicato tricálcico y silicato dicálcico y generalmente porcentajes bajos de aluminato tricálcico y aluminoferrita tetracálcica.

4. cemento de alto horno Portland caracterizado por una mezcla de clinker de cemento Portland y escoria granulada.

5. El cemento normalmente utilizado en los trabajos de mampostería y albañilería, caracterizado por una mezcla de cemento Portland y uno o más de los elementos siguientes: cal hidratada, piedra caliza pulverizada, arcilla coloidal, tierra de diatomeas u otras formas finamente divididas de sílice.

6. cementos naturales como los caracterizados por el material

obtenido en los depósitos de Lehigh Valley, USA.

7. cementos de cal, caracterizado por óxido de calcio en sus formas pura o impura tanto si contiene como si no material arcilloso.

5 8. cemento selenítico, caracterizado por la adición de un 5 a un 10 % de yeso a la cal.

9. cemento puzolánico, caracterizado por la mezcla de puzolana, toba traquílica o trass, trípoli silícico, pómez, toba calcárea, santorinita o escoria granulada con lechada de cal.

10 10. cemento de sulfato cálcico, caracterizado por los que dependen de la hidratación del sulfato cálcico y que incluye incluso el yeso, el cemento de Keen y el cemento de Paros (mezcla de yeso y bórax).

15 11. cementos impermeables, caracterizados por mezcla de cemento Portland con estearato cálcico o parafina.

El cemento hidráulico preferido es el cemento Portland incluyendo el cemento Portland blanco que es una calidad especial con bajo contenido de óxido de hierro.

20 El compuesto no silicatado de un metal polivalente y el cemento hidráulico pueden utilizarse solos, en ausencia del otro, o bien en mezcla, en las proporciones que se deseen.

25 Cuando se efectúan las composiciones conteniendo un compuesto de metal polivalente y/o cemento hidráulico, según la presente invención, el poliisocianato orgánico y, si se utiliza, el compuesto isocianato-reactivo orgánico deben mezclarse con la solución o suspensión de borato/silicato de amonio o metal alcalino antes de añadir el compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico, o bien deben mezclarse los componentes orgánicos con el compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico antes de añadir el borato/silicato acuoso. No

30

podrán obtenerse resultados satisfactorios si la solución o sus-  
pensión de borato/silicato acuoso se mezcla con el compuesto de  
metal polivalente y/o cemento hidráulico antes de añadir los  
componentes orgánicos. La interacción entre el borato/silicato  
5 y el compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico  
suele ser tan rápida que los componentes hidráulicos no pueden  
posteriormente mezclarse con los mismos. Es pues fundamental  
que la solución o suspensión de borato/silicato y el compuesto  
de metal polivalente y/o el cemento hidráulico se mezclen en  
10 presencia del poliisocianato orgánico y el compuesto isocianato-  
reactivo orgánico. El cemento Portland y otros cementos tales  
como se han definido anteriormente sufren también una interac-  
ción química con las soluciones/suspensiones de silicato/borato  
de metal alcalino y amonio, produciendo un endurecimiento rápi-  
15 do de las mezclas. Las reacciones que intervienen, sobre todo  
con el cemento Portland y otros cementos que contienen cemento  
Portland, no son del todo conocidas, por lo que la expresión de  
la cantidad de este cemento hidráulico que puede utilizarse, en  
términos de requisitos teóricos de la reacción, no suele ser po-  
20 sible. No obstante, en términos generales, la cantidad de ce-  
mento hidráulico cuando se utiliza en ausencia de cualquier com-  
puesto metálico polivalente sin silicato tal como se ha defini-  
do anteriormente, puede llegar de un 1 % a un 40 % en peso del  
peso total de la composición.

25 Cuando se utilizan juntos un compuesto metálico poli-  
valente sin silicato y un cemento hidráulico, es muy sencillo  
para una persona entendida en la técnica, seleccionar las pro-  
porciones de estos dos componentes que den como resultado una  
composición con las características deseadas de fraguado.

30 La cantidad de agua de las composiciones, incluyendo

la que se encuentra presente en la suspensión o solución de borato de amonio o metal alcalino (y la solución de silicato, si se utiliza), debe ser suficiente para asegurarse de que, después de la mezcla, la composición permanece manejable de forma que permita un uso apropiado antes del endurecimiento. Hay que entender que esta cantidad variará notablemente según las cantidades relativas de borato, compuesto de metal polivalente y/o cemento hidráulico, y los componentes orgánicos que se utilicen, y dependerá también de la naturaleza de los dos últimos componentes. No obstante, en general, la cantidad de agua utilizada puede llegar de un 5 % a un 200 % del peso total del borato (y del silicato cuando se utiliza), el compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico y los componentes orgánicos tomados todos juntos.

El poliisocianato orgánico y, si se utiliza, el compuesto isocianato-reactivo orgánico deben encontrarse presentes en la composición en una cantidad que asegure que, después del endurecimiento, la composición permanece coherente y muestra una cierta resistencia al choque mecánico, es decir, no friable ni excesivamente quebradiza. Lógicamente, la cantidad necesaria dependerá en cierta medida de la naturaleza de los componentes orgánicos que se utilicen pero por lo general son satisfactorias cantidades en la gama de un 10 % a un 800 % del peso del borato de amonio o metal alcalino (y del silicato cuando se utiliza) y del compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico.

Además de los constituyentes esenciales y optativos de las composiciones según la presente invención, que han sido ya descritos, las composiciones pueden también contener cargas inertes, por ejemplo, cenizas volantes de centrales eléctricas,

arcilla expandida, escoria alveolar, mica, talco, arcillas (por ejemplo, caolín), asbestina, baritas, pizarra de sílice en polvo y vermiculita. Estas cargas pueden utilizarse a partir de un mínimo del 1 % del peso total de los ingredientes esenciales.

5 También pueden utilizarse como materiales de refuerzo cargas fibrosas, por ejemplo, lana de roza, fibra de vidrio y amianto.

Para modificar sus propiedades reológicas antes del endurecimiento, puede añadirse a las composiciones plastificantes inertes, por ejemplo, ftalato de butil benzilo, ftalato de dioctilo o ftalato de dinonilo.

También pueden emplearse disolventes inertes, por ejemplo, ésteres, cetonas, hidrocarburos e hidrocarburos aloganeados, para ayudar a la incorporación de materiales muy viscosos o difícilmente compatibles con las composiciones, pero es necesario evitar el uso de disolventes volátiles o inflamables por los riesgos ambientales que presentan.

15 Pueden también añadirse colorantes y pigmentos si las composiciones se necesitan para fines decorativos o al menos cuando es conveniente el efecto decorativo.

20 Las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención, antes de su endurecimiento, pueden extenderse sobre superficies, por ejemplo, suelos, paredes, techos, y superficies inclinadas o curvas por medio de llanas, cepillos o brochas, pulverización o escobillas de goma, y pueden colarse, moldearse o extruirse en cualquier forma deseada, por ejemplo, en baldosas, bloques, o semicilindros abiertos, del tipo que se utiliza ampliamente para aislar tuberías y conductos.

25 Cuando las composiciones deban utilizarse a efectos de aislamiento, los componentes orgánicos que se usan en su formulación se seleccionarán de acuerdo con la temperatura máxima

30

de funcionamiento a la que quedará sometido el polímero derivado de su reacción. Así el polímero resultante deberá tener una temperatura de reblandecimiento muy superior a las temperaturas máximas de funcionamiento. Debido al elevado contenido inorgánico de estas composiciones, son muy resistentes a la combustión y presentan un riesgo mínimo de incendios.

Las composiciones pueden obtenerse también en forma alveolar incorporando a la mezcla de los ingredientes un agente soplante del tipo conocido en la técnica como apropiado para la producción de espuma de poliuretano y/o reduciendo la naturaleza básica general de la mezcla de forma que haya una alcalinidad insuficiente para absorber todo el dióxido de carbono que se forma por reacción entre el poliisocianato orgánico y el agua. Si es necesario pueden utilizarse también agentes controladores de la espuma.

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

Ejemplo 1

Se prepararon las siguientes composiciones, mezclándose los ingredientes en el orden que se indica:

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Bórax	5	4	3	2	1	0,5	-
Agua	7	6	5	4	3	2	-
Aceite de ricino	10	10	10	10	10	10	10
MDI crudo	10	10	10	10	10	10	10
Solución acuosa al 40 % de silicato sódico	-	2	4	6	8	10	12
Duración del período de maniobrabilidad (tiempo aproximado en minutos)	20	15	15	12	10	5	2½

La mezcla No. 7 es una composición comparativa.

La duración de la maniobrabilidad se considera el tiempo en el que la mezcla pierde las propiedades de fluidez y se observan signos de gelación y endurecimiento.

Ejemplo 2

5

Se prepararon las siguientes composiciones:

	Bórax	$\frac{1}{4}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{3}{-}$
	Agua	6	6	2
	Aceite de ricino	10	10	10
	Cal hidratada	2	2	2
10	MDI crudo	10	10	10
	Solución acuosa al 40 % de silicato sódico	-	2	12
	Duración del período de maniobrabilidad (tiempo aproximada en minutos)	10	8	8½

15

La mezcla No. 3 es una composición comparativa.

Ejemplo 3

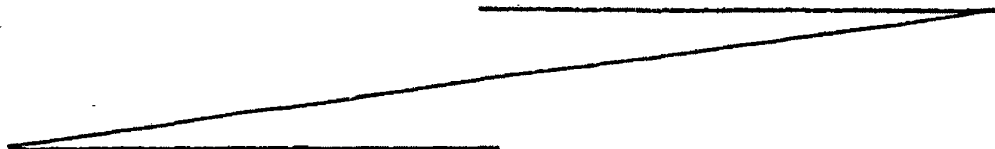
20

Las composiciones 1, 2 y 3 descritas en el ejemplo 2 se repitieron, con la diferencia de que en cada caso las 2 partes de cal hidratada fueron sustituidas por 3 partes de cemento Portland. Se obtuvieron composiciones similares con tiempos de maniobrabilidad parecidos.

25

La mezcla No. 3 es una composición comparativa.

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

1.<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de composiciones que contienen boro, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una solución acuosa de un borato de metal alcalino o amonio o un borato y un silicato de los mismos con (a) al menos un compuesto sin silicato de un metal polivalente con una solubilidad en el agua a 20°C de al menos 0,01 gramo/litro y/o (b) un cemento hidráulico, en cantidades de un 5 % a 100 veces la teóricamente necesaria para reaccionar totalmente con el borato de metal alcalino o amonio, o el borato y el silicato juntos, en presencia de (1) un poliisocianato orgánico ó (2) un poliisocianato orgánico y un compuesto orgánico isocianato-reactivo mono- y/o polifuncional y a continuación dejar que el producto se endurezca.

2.<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de metal polivalente se emplea en forma de solución acuosa, o de pasta o de suspensión acuosa.

3.<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque cuando se emplea una suspensión o pasta acuosa, el compuesto de metal polivalente tiene un tamaño de partículas no superior a 75 micras.

4.<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad del compuesto del metal polivalente utilizado en ausencia de cemento hidráulico es de un 10 a un 8000 % de la cantidad teóricamente necesaria para completar la reacción con el borato/silicato.

5.<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el cemento hidráulico es cemento Portland.

6.<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

rizado porque la cantidad de cemento hidráulico utilizado en ausencia de cualquier compuesto metálico polivalente sin silicato es de un 1 a un 40 % en peso del peso total de la composición.

5           7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de agua utilizada es de un 5 a un 200 % del peso total del borato, y silicato cuando existe, el compuesto metálico polivalente y/o el cemento hidráulico y los componentes orgánicos tomados todos juntos.

10           8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la cantidad combinada de poliisocianato orgánico y, si se utiliza, el compuesto orgánico isocianato-reactivo se encuentra en la gama de un 10 a un 15           800 % del peso del borato de metal alcalino o amonio, y del silicato cuando existe, y del compuesto de metal polivalente y/o el cemento hidráulico tomados todos juntos.

20           9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utiliza una carga inerte a partir de un mínimo del 1 % del peso total de los ingredientes secos.

25           10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se añade a la composición un plastificante inerte para modificar sus propiedades reológicas antes de su fraguado.

30           11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplea un disolvente inerte para ayudar a la incorporación al producto de ingredientes de materiales muy viscosos u otros difícilmente compatibles.

          12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 a 11, caracterizado porque la composición se obtiene en forma alveolar o de espuma incorporando al producto de ingredientes un agente soplante.

5 13<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de composiciones que contienen boro, todo ello tal y como queda anteriormente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 de Mayo 1978

10

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

*[Handwritten signature]*