

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78100504.6**

⑤① Int. Cl.²: **C 08 G 18/38, C 08 G 83/00,**
C 08 L 75/00

⑱ Anmeldetag: **26.07.78**

③① Priorität: **02.08.77 DE 2734691**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑦① Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦② Erfinder: **Scholl, Hans-Joachim, Dr.**
Rudolf-Sohm-Strasse 28
D-5000 Köln 80. (DE)

⑦② Erfinder: **Dieterich, Dieter, Dr.**
Ludwig-Girtler-Strasse 1
D-5090 Leverkusen 1. (DE)

⑦② Erfinder: **Markusch, Peter, Dr.**
River View Terrace 1014
New Martinsville, W. Va. 26155. (US)

⑤④ **Anorganisch-organische Kunststoffe und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe hoher Festigkeit, Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit bestehend aus einem als kolloides Xerosol vorliegenden Polymer-Polykieselsäuregel-Verbundmaterial durch Vermischen von

a) einem organischen Polyisocyanat

b) einer wäßrigen basischen Lösung und/oder einer wäßrigen basischen Suspension mit Gehalten an anorganischem Feststoff von 20-80 Gew.-%, vorzugsweise 30-70 Gew.-%,

c) einer fließfähigen anorganischen Verbindung enthält, und gegebenenfalls

d) Katalysatoren und weiteren Zusatzmitteln und Ausreagierenlassen des so erhaltenen Gemischs, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung in der Weise vorgenommen wird, daß zunächst die Komponente a) und b), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), zu einer stabilen Primärdispersion umgesetzt und anschließend Komponente c), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), unter Ausbildung einer Enddispersion zugegeben wird.

EP 0 000 579 A1

- 1 -

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
GM/Th

Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe

Anorganisch-organische Kunststoffe auf Basis von Polyisocyanaten und wäßrigen Alkalisilikatlösungen sind bekannt; vergl. z.B. DT-OS 1 770 384, 2 227 147, 2 359 606, 2 359 607, 2 359 606, 2 359 609, 2 359 610, 2 359 611, 2 359 612,
5 DT-AS 2 325 090 und 2 310 559.

Auf diese Weise lassen sich Kunststoffe herstellen, die aufgrund der anorganischen Anteile gegenüber rein organischen Stoffen vor allem verbesserte Brandwidrigkeit aufweisen und die je nach Zusammensetzung und Reaktionsbedingungen geschäumt oder ungeschäumt, hart oder weich, spröde oder flexibel
10 sein können. Durch die große Variabilität der Eigenschaften bieten diese anorganisch-organischen Kunststoffe ein breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten.

Diesen Kombinationskunststoffen ist gemeinsam, daß zu ihrer
15 Herstellung die organische und die anorganische Phase miteinander vermischt werden müssen. Hierbei entstehen Dispersionen vom Typ W/O (Wasser in Öl) oder O/W (Öl in-Wasser).



- 2 -

- Die aus einer Dispersion vom Typ W/O hervorgegangenen Kunststoffe sind besonders interessant. Sie weisen, auch unter Feuchteinwirkung, hohe mechanische Festigkeiten auf, weil die gehärtete kohärente organische Phase die ebenfalls gehärtete wäßrige anorganische inkohärente Phase umhüllt und damit fixiert. Von der perfekten kohärenten organischen Phase dieser Kunststoffe hängt aber auch, bedingt durch die eingeschlossene Wassermenge, die verbesserte Brandwidrigkeit derartiger Systeme ab.
- 10 Man hat versucht, zur Herstellung der beschriebenen Kunststoffe die Reaktionskomponenten in einer diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtung einstufig oder in mehreren Stufen miteinander zu vermischen und die entstandene Dispersion anschließend erstarren zu lassen.
- 15 Man erhält auf diese Weise indessen in der Regel Produkte, die mit zunehmendem Anteil an anorganischer Komponente in steigendem Maße ihre mechanische Festigkeit verlieren und im Extremfall sogar sandartigen Charakter und Hohlräume aufweisen. Gerade diese Produkte mit hohen anorganischen Anteilen sind jedoch aus wirtschaftlichen Gründen und wegen ihrer erhöhten Brandwidrigkeit besonders interessant.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben beschriebenen Nachteile zu vermeiden und anorganisch-organische Kunststoffe, auch bei hohen Mengen an anorganischen Anteilen, problemlos herzustellen.

Diese Aufgabe wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst.

- 3 -

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe hoher Festigkeit, Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit, bestehend aus einem als kolloides
- 5 Xerosol vorliegenden Polymer-Polykieselsäuregel-Verbundmaterial durch Vermischen von
- a) einem organischen Polyisocyanat
 - b) einer wäßrigen basischen Lösung und/oder einer wäßrigen basischen Suspension mit Gehalten an anorganischem Fest-
 - 10 stoff von 20-80 Gew.-%, vorzugsweise 30-70 Gew.-%,
 - c) einer fließfähigen anorganischen Verbindung, und gegebenenfalls
 - d) Katalysatoren und weiteren Zusatzmitteln
- und Ausreagierenlassen des so erhaltenen Gemischs, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung in der Weise
- 15 vorgenommen wird, daß zunächst die Komponenten a) und b), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), zu einer stabilen Primärdispersion umgesetzt und anschließend die Komponente c), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d),
- 20 unter Ausbildung einer Enddispersion zugegeben wird.

Erfindungsgemäß ist bevorzugt, daß die Enddispersion vor Beginn des Aushärtens bei Raumtemperatur einen Viskositätsbereich von 600-6000 cP aufweist und aus 50-90 Ges.-% anorganisch wäßriger Phase und 10-50 Gew.-% organischer Phase besteht.

25 steht.

- 4 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich durchgeführt werden. Nach der diskontinuierlichen Arbeitsweise wird zuerst die stabile Primärdispersion aus Polyisocyanat, wässriger basischer

5 Lösung oder Suspension und gegebenenfalls weiteren Zusatzmitteln wie Aktivatoren, Emulgatoren und Treibmitteln hergestellt und dann die Zugabe der anorganischen Verbindung (Komponente c)) vorgenommen. Nach der kontinuierlichen Arbeitsweise wird entsprechend der diskontinuierlichen Arbeits-

10 weise durch eine spezielle maschinelle Anordnung vorab die Primärdispersion in einer Vorkammer erzeugt, die Vermischung mit der anorganischen Verbindung (Komponente c)) erfolgt kontinuierlich in einem nachgelagerten Mischkopf.

Erfindungsgemäß wird eine Vermischung der einzelnen

15 Komponenten z.B. in der Reihenfolge vorgenommen, daß räumlich und zeitlich zuerst aus den Komponenten a) und b), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), eine Dispersion mit Hilfe eines Mischaggregats hergestellt wird und

20 zu dieser Dispersion in einem räumlich und zeitlich danach angeordneten Mischaggregat die Komponente c), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), zugegeben wird.

Zur technischen Durchführung dieser nacheinander er-

25 folgenden Vermischung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten:

- 1) Es werden zwei Rührwerksmischköpfe benutzt.
- 2) Es werden zwei Mischaggregate benutzt, die aus zwei nacheinander auf einer angetriebenen Achse angebrachten Mischorganen bestehen, wobei die Komponenten a) und
5 b) [und ggf. d)] am oberen Teil der angetriebenen Achse eindosiert werden, die Komponente c) [und ggf. d)] dagegen im unteren Teil der Achse.
- 3) Die Mischaggregate bestehen aus zwei nacheinander angeordneten statischen Mischvorrichtungen, wobei die
10 Komponenten a) und b) [und ggf. d)] am ersten statischen Mischer eindosiert werden und nach dem Passieren der ersten Mischstrecke im zweiten statischen Mischer mit der Komponente c) [und ggf. d)] vermischt werden.
- 4) Als erstes Mischaggregat wird ein Rührwerksmischkopf
15 benutzt und als zweites Mischaggregat ein statischer Mischer.
- 5) Als erstes Mischaggregat wird ein statischer Mischer und als zweites Mischaggregat ein Rührwerksmischkopf benutzt.
- 20 Die diskontinuierliche Variante empfiehlt sich bei der Mitverwendung von solchen anorganischen Verbindungen als Komponente c), die z.B. wäßrige Alkalisilikatlösungen spontan gelieren. Hierbei wird vorzugsweise zunächst aus Polyisocyanat und z.B. wäßrigem Alkalisilikat eine stabile Primärdispersion hergestellt und anschließend die Komponente c)
25 zudosiert.

- 6 -

Oftmals erwünschte, längere Mischzeiten lassen sich nach dem diskontinuierlichen Verfahren dadurch realisieren, daß der zur Aushärtung benötigte Aktivator erst nach Herstellung der stabilen Primärdispersion zugegeben wird.

- 5 Anorganisch Verbindungen gemäß Komponente c), die wäßrige Alkalisilikate nicht oder nur sehr langsam gelieren, können sowohl nach der kontinuierlichen als auch nach dem diskontinuierlichen Verfahren eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten

- 10 (Komponente a) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-
 15 diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-
 20 cyclohexan (DT-AS 1 202 785, US-PS 3 401 190), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat,
 25 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4', 4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation
 30 und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den

GB-PS 874 430 und 848 671 beschrieben werden, m- und p-
Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate gemäß der US-PS 3 454 606,
perchlorierte Arylpolyisocyanate, wie sie z.B. in der
DT-AS 1 157 601 (US-PS 3 227 138) beschrieben werden,
5 Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in
der DT-PS 1 092 007 (US-PS 3 152 162) beschrieben werden,
Diisocyanate, wie sie in der US-PS 3 492 330 beschrieben
werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate,
wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der
10 BE-PS 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patent-
anmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen
aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-PS
3 001 973, in den DT-PS 1 022, 789, 1 222 067 und
1 027 394 sowie in den DT-OS 1 929 034 und 2 004 048 be-
15 schrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyiso-
cyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift
752 261 oder in der amerikanischen Patentschrift 3 394 164
beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende
Polyisocyanate gemäß Polyisocyanate gemäß der DT-PS 1 230
20 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B.
in der DT-PS 1 101 394 (US-PS 3 124 605 und 3 201 372)
sowie in der GB-PS 889 050 beschrieben werden, durch
Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate,
wie sie z.B. in der US-PS 3 654 106 beschrieben werden,
25 Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum
Beispiel in den GB-PS 965 474 und 1 072 956, in der US-PS
3 567 763 und in der DT-PS 1 231 688 genannt werden, Um-
setzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen
gemäß der DT-PS 1 072 385, polymere Fettsäurereste ent-
30 haltende Polyisocyanate gemäß der US-PS 3 455 883.

- 8 -

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es
5 möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"),
10 Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate").

15 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind ionische Gruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DT-OS 2 227 147 beschrieben werden, beispielsweise sulfonierte Polyisocyanate (DT-OS 2 227 111, 2 359 614, 2 359 615), Carboxylatgruppen aufweisende Polyisocyanate (DT-OS 2 359 613).
20 Erfindungsgemäß bevorzugt sind auch nicht ionisch-hydrophile Polyisocyanate, wie sie in der DT-OS 2 325 909 beschrieben werden, ferner polare Gruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß der DT-OS 2 359 608 und phenolische OH-Gruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DT-OS 2 359 616 ge-
25 nannt werden.

Die obengenannten, besonders bevorzugten Polyisocyanate werden vorzugsweise aus Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ('rohes MDI') sowie
5 aus den daraus durch Abdestillation von Zweikernprodukten erhältlichen Destillationsrückständen, die im allgemeinen eine Viskosität zwischen 50 und 50 000 P/25°C, einen NCO-Gehalt von 28-33 Gewichtsprozent sowie eine Funktionalität > 2 aufweisen, hergestellt.

- 10 Erfindungsgemäß werden ferner als Ausgangskomponenten (Komponente b)) wäßrige basische Lösungen oder Suspensionen mit einem Gehalt an anorganischem Feststoff von 20-80 Gew.-%, vorzugsweise 30-70 Gew.-%, vor allem wäßrige Alkalisilikatlösungen oder alkalisch stabilisierte Kieselsole, aber auch
15 flüssig-fließfähige basische Suspensionen feinteiliger Füllstoffe, eingesetzt. Oftmals werden die vorgenannten wäßrigen basischen Lösungen oder Suspensionen auch in Kombination eingesetzt.

Unter wäßrigen Lösungen von Alkalisilikaten sind die üblicherweise als "Wasserglas" bezeichneten Lösungen von Natrium-
20 und/oder Kaliumsilikat in Wasser zu verstehen. Es können auch rohe technische Lösungen, welche zusätzlich z.B. Calciumsilikat, Magnesiumsilikat, Borate und Aluminate erhalten können, Verwendung finden.

- 10 -

Das molare Verhältnis $\text{Me}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (Me = Alkalimetall, z.B. Na, K.) ist nicht kritisch und kann in den üblichen Grenzen schwanken; vorzugsweise beträgt es 1 : 1,6 bis 1 : 3,3. Spielt der Wassergehalt des durch Umsetzung mit dem Polyisocyanat zunächst erhaltenen Kunststoffs eine untergeordnete Rolle, weil es nicht stört oder weil es leicht durch Trocknen entfernt werden kann, so kann unbedenklich nur schwach alkalisches Natriumsilikat eingesetzt werden, von welchem sich z.B. 20-35 Gew.-%ige Lösungen herstellen lassen. Vorzugsweise werden indessen 32-54 Gew.-%ige Silikatlösungen eingesetzt, die nur bei hinreichender Alkalität die für eine problemlose Verarbeitung erforderliche Viskosität von unter 500 Poise aufweisen. Auch Ammoniumsilikatlösungen, z.B. Lösungen von Guanidiniumsilikat, können verwendet werden, allerdings sind diese weniger bevorzugt. Es kann sich um echte oder auch um kolloide Lösungen handeln.

Die Wahl der Konzentration hängt vor allem vom gewünschten Endprodukt ab. Kompakte oder geschlossenzellige Materialien werden vorzugsweise mit konzentrierten Silikatlösungen hergestellt, die erforderlichenfalls durch Zusatz von Alkalihydroxid auf niedrige Viskosität eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich 40 - 70 Gew.-%ige Lösungen herstellen. Andererseits werden zur Herstellung offenporiger Leichtschäume Silikatlösungen mit 30 - 35 Gew.-%igem Gehalt bevorzugt, um niedrige Viskositäten, ausreichend lange Reaktionszeiten und niedere Raumgewichte zu erzielen. Auch bei Einsatz feinteiliger anorganischer Füllstoffe in größeren Mengen sind Silikatlösungen von 30 - 35%igem Gehalt bevorzugt.

Weitere ausführliche Angaben über erfindungsgemäß brauchbare Alkalisilikatlösungen findet man bei James G. Vail 'Soluble Silicates, their properties and uses', Reinhold Publishing Corporation, New York 1952.

- 5 Als Komponente c) sind fließfähige anorganische Verbindungen zu verstehen, z.B. - im Extremfall - Wasser oder in Wasser unlösliche oder schwer lösliche anorganische Verbindungen, die in einen fließfähigen Zustand gebracht werden und die zu mindestens 50 Gew.-% eine Teilchengröße von unter 50 Mi-
- 10 kron (vorzugsweise 50 Gew.-% unter 10 Mikron) aufweisen. Vorzugsweise kommen hier inerte mineralische Füllstoffe oder auch hydraulische mineralische Bindemittel in Frage, insbesondere wäßrige Suspensionen von Füllstoffen, welche einen Feststoffgehalt zwischen 20 und 80 Gew.-% aufweisen. Sofern
- 15 die trockenen Füllstoffe bereits die erfindungsgemäßen Kriterien hinsichtlich der Teilchengröße erfüllen (mindestens 50 Gew.-% kleiner als 50 Mikron), können sie unmittelbar mit Wasser zu einer Suspension angerührt werden. Sind die Teil-
- 20 chen gröber, so kann auch eine wäßrige Grobsuspension der Füllstoffe durch bekannte Verfahren der Naßmahlung in einer erfindungsgemäß brauchbare Feinsuspension übergeführt werden.

- Besonders bevorzugte wäßrige Suspensionen sind solche, welche sedimentationsstabil sind und ein viskoses zügiges Fließverhalten zeigen, wie es beispielsweise von Papierstreichmassen
- 25 bekannt ist. Zur Herstellung solcher Füllstoffsuspensionen bedient man sich daher vorteilhaft der zur Herstellung solcher Streichmassen bekannten Methoden.

Erfindungsgemäß bevorzugte stabilisierte Suspensionen sind solche, welche innerhalb von einem Tag nicht nennenswert sedimentieren und ein zügiges viskoses Fließverhalten zeigen. Im Rahmen vorliegender Erfindung gelten wäßrige Füllstoff-Suspensionen dann als 'stabilisiert', wenn die dispergierten Füllstoffe durch eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Maßnahmen überwiegend agglomeratfrei als Einzelteilchen dispergiert sind:

1. Verwendung extrem feinteiliger Füllstoffe kleiner als 20 Mikron, mindestens 50 Gew.-% kleiner als 2 Mikron. Ganz besonders günstig sind Füllstoffe, deren Teilchengröße zu 80% zwischen 0,5 und 2 Mikron liegt, wie dies z.B. bei einer Reihe von Calciumcarbonat-Typen der Fall ist.
2. Verwendung oberflächenmodifizierter Füllstoffe, die durch die Modifizierung hydrophiliert und dadurch besser dispergierbar sind.
3. Herstellung der Dispersion unter Anwendung agglomeratzerstörender Scherkräfte, wie dies z.B. bei der Herstellung von Pigmentpasten und bei pigmentierten Lacksystem üblich ist, z.B. Abreiben auf dem Dreiwalzenstuhl, einer Sandmühle oder dergleichen.
4. Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln und Dispersionsstabilisatoren, wie z.B. Salzen der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäuren, phosphorigen Säuren, Oligokieselsäuren, Polykieselsäuren, organischen hochmolekularer Polysäuren, wie z.B. Poly (meth)

acrylsäuren, copolymeren Poly (meth) acrylsäuren, Polymaleinsäuren, copolymere Polymaleinsäuren, wasserlösliche Derivate, der Zellulose, Stärke, Alginsäuren sowie Pflanzengummen. Auch die üblichen oberflächenaktiven Verbindungen,
5 wie Emulgatoren, Netzmittel und Tenside kommen in Betracht.

5. Mitverwendung von Verdickungsmitteln, wie Zellulosederivaten, Polyacrylamid, Alginaten, Pflanzengummen, wasserlöslichen Polymeren, z.B. Polyäthylenoxid.

6. Mitverwendung von hoch- und niedermolekularen Di- oder
10 Polyalkoholen oder Di- bzw. Polyaminen.

Besonders bevorzugt werden Suspensionen, die unter Zusatz von 0,05 bis 20 Gew.-% bezogen auf Füllstoff, von einer oder mehreren der unter 4,5 und 6 aufgeführten Zusatzmitteln hergestellt sind. Gleichzeitig, wenn auch unter dem Gesichtspunkt
15 der Wirtschaftlichkeit weniger günstig, ist der Einsatz oberflächenmodifizierter und dadurch hydrophiler Füllstoffe, wodurch die Notwendigkeit von Zusatzmitteln sich im Regelfalle erübrigt.

Sofern die Stabilisierung der Füllstoff-Suspension durch organische Zusatzmittel erfolgt, soll deren Menge 5 %, bezogen auf
20 Füllstoff, nicht überschreiten, um das Brandverhalten der anorganisch-organischen Kunststoffe nicht zu verschlechtern.

Insbesondere wenn Suspensionen Zusatzmittel gemäß 4 und/oder 5 und/oder 6 enthalten und zusätzlich nach den unter 1 und 3
25 genannten Kriterien hergestellt werden, erhält man hervor-

ragend sedimentationsstabile Suspensionen mit für den Verarbeitungsprozeß abgestimmtem Fließverhalten.

5 Sofern durch Zusatzmittel stabilisierte Füllstoff-Suspensionen eingesetzt werden, finden vorzugsweise solche Füllstoffe Verwendung, die mindestens zu 90 Gew.-% eine Teilchengröße kleiner 20 Mikron und zu mindestens 50 Gew.-% eine Teilchengröße kleiner 10 Mikron aufweisen.

10 Selbstverständlich kann die Füllstoff-Suspension auch unmittelbar vor der Zumischung hergestellt werden, z.B. indem in eine Zuleitung zum Mischraum, in dem die Vermischung des Polyisocyanats mit wäßrigem Alkalisilikat stattfindet, trockene Füllstoffe und Wasser eindosiert werden und durch eine Mischvorrichtung, z.B. eine Schnecke innerhalb dieser Zuleitung die wäßrige Füllstoff-Suspension in situ erzeugt wird.

15 Die Verwendung hydraulischer Bindemittel, insbesondere Zement, erfordert im allgemeinen die Suspendierung im Wasser oder wäßrigem Alkalisilikat unmittelbar vor der Verarbeitung mit der Isocyanatkomponente, damit der Abbindeprozeß und ein gegebenenfalls durch Zement verursachter Gelierungsprozeß zweckmäßigerweise im fertigen Kunststoff stattfindet.

25 Die eingesetzten Füllstoffsuspensionen weisen vorzugsweise eine Viskosität über 100 cP auf, um ein für die Verarbeitung günstiges rheologisches Verhalten zu gewährleisten. Sie sollen andererseits gut fließfähig sein und keinesfalls krümelige Konsistenz aufweisen. Vorzugsweise wird eine Viskosität von 10.000 cP nicht überschritten. Eine gute und sehr innige Ver-

mischung mit dem Polyisocyanat in üblichen Verarbeitungsapparaturen sollte gewährleistet sein. Andererseits sollt der Gehalt der wäßrigen Suspension an Füllstoffen möglichst hoch sein, um nicht mehr Wasser als unumgänglich in den Kunststoff einzubringen. In Abhängigkeit von der Teilchengröße und der Gestalt der Füllstoffteilchen beträgt die Füllstoffkonzentration zwischen 20 und 80 %. Bevorzugt ist ein Gehalt von 30 - 70 %. Niedere Konzentrationen müssen im allgemeinen dann gewählt werden, wenn nicht kugelige Füllstoffe mitverwendet werden, wie z.B. Asbest, Talk, Tone oder spezielle Eisenoxide. Die Komponente c) kann auch in einigen Fällen mit der Komponente b) identisch werden.

Erfindungsgemäß werden gegebenenfalls leicht flüchtige organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als organische Treibmittel kommen z.B. Aceton, Äthylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Äthyliden-chlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Di-äthyläther in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden.

Auch das in der wäßrigen basischen Lösung oder Suspension enthaltene Wasser kann die Funktion des Treibmittels übernehmen. Ferner können feine Metallpulver, z.B. Calcium, Magnesium, Aluminium oder Zink durch Wasserstoffentwicklung mit ausreichend alkalischem Wasserglas als Treibmittel dienen, wobei sie gleichzeitig eine härtende und verstärkende Wirkung ausüben.

Erfindungsgemäß werden ferner oft Katalysatoren mitverwendet. Als mitzuverwendende Katalysatoren kommen solche der an sich bekannten Art in Frage, z.B. tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, N-

- 5 Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-äthylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoäthylpiperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diäthylaminoäthyl)-adipat, N,N-Diäthylbenzylamin, Bentamethyl-diäthylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-
10 Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenyläthylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol sowie insbesondere auch Hexahydrotriazin-derivate.

- Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine sind z.B. Triäthanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl-diäthanolamin, N-Äthyl-diäthanolamin,
15 N,N-Dimethyläthanolamin sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Äthylenoxid.

- Als Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen, wie sie z.B. in der deutschen Patent-
20 schrift 1 229 290 beschrieben sind, in Frage, z.B. 2,2,4-Tri-methyl-2-silamorpholin, 1,3-Diäthylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan.

- Als Katalysatoren kommen auch stickstoffhaltige Basen wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide wie Na-
25 triumhydroxid, Alkaliphenolate wie Natriumphenolat oder Alkali-alkoholate wie Natriummethylat in Betracht. Auch Hexahydrotriazine können als Katalysatoren eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, als Katalysatoren verwendet werden.

5 Als organische Zinnverbindungen kommen vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-ocetat, Zinn(II)-äthylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Dialkylzinn-salze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Di-butylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinn-diacetat in Betracht.

10 Weitere Vertreter von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den S.96 bis 102, beschrieben.

15 Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Isocyanat, eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinus-
20 Ölsulfonaten, Natriumsalze sulfonierte Paraffine oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethansulfonsäure oder
25 auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden.

- 18 -

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem wasserlösliche Polyäthersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in der USA-Patentschrift 2 764 565 beschrieben.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Tris-chloräthylphosphat oder Ammoniumphosphat und Polyphosphat, anorganische Salze der Phosphorsäure, chlorierte Paraffine, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmerkide mitverwendet werden.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmende Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den S. 103 bis 113, beschrieben. Die Vermischung der Reaktionskomponenten erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur.

- 19 -

Die Wahl des Mischverfahrens hängt weitgehend von der Art der verwendeten Füllstoffe ab. Beispiele für Füllstoffe, die vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen diskontinuierlichen Verfahren als wäßrige Suspensionen eingesetzt werden, da sie

5 wäßrige Alkalisilikate z.T. spontan gelieren, sind: Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kreide, Kalk, Dolomit, Calciumsulfat, Gips und Anhydrid. Beispiele für Füllstoffe, die sowohl nach dem diskontinuierlichen als auch dem kontinuierlichen Verfahren vermischt werden

10 können, sind solche, die wäßrige Alkalisilikate nicht oder nur langsam gelieren und die daher als wäßrige Suspension oder in wäßrigem Alkalisilikat suspendiert, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Beispielhaft seien genannt: Eisenoxide, Aluminiumoxide, Quarzmehl, Tone, Asbest, Gläser

15 in Pulverform, Silikatmineralien, und Wasserzemente wie Rotbandzement, schnellbindender Zement oder Tonerdeschmelzzement. Aus den angeführten Mengenverhältnissen von 50-90 Gew.-% anorganisch-wäßrige Phase und 10-50 Gew.-% organische Phase geht hervor, daß für die erfindungsgemäße Herstellung derartiger

20 Kunststoffe das Mengenverhältnis nicht kritisch ist.

Zur Deutung der technischen Vorteile gemäß der Erfindung wird angenommen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischenzeitlich hergestellte Primärdispersion außerordentlich stabil ist und auch weitere Zusätze diesen stabilen Zustand

25 über die Reaktions- und Aushärtungszeit hinaus nicht gefährden.

- 20 -

Nach dem bisherigen Stand der Technik erhält man hingegen in der Regel Dispersionen, die bei zunehmend höherem Anteil an anorganischen Komponenten unter Veränderung der W/O-Phasenstruktur instabile Dispergierungszustände durchlaufen, die
5 nach Aushärtung Störungen im Aufbau des anorganisch-organischen Kunststoffes ergeben können.

Denn anorganische Substanzen können, nach herkömmlichen Mischtechniken eingebracht, Entmischungsvorgänge einleiten und dadurch die Herstellung technisch brauchbarer anorganisch-organischer Kunststoffe verhindern. Es wird als wahrscheinlich
10 angenommen, daß derartige Zusätze die anorganische Phase gelieren und/oder daß durch vorzeitige Vernetzungsreaktion mit dem Polyisocyanat eine ausreichende Vermischung der organischen und anorganischen Phase ausbleibt.

15 Die erfindungsgemäßen Kunststoffe einschließlich Schaumstoffe eröffnen neue Möglichkeiten im Hoch- und Tiefbau sowie bei der Herstellung von Fertigteilen und Elementen.

Beispielhaft seien als Anwendungsmöglichkeiten die Herstellung von Wandelementen im Fertigbau, verlorene Schalungen, Rol-
20 ladenkästen, Fensterbänken, Eisenbahn- und U-Bahn-Schwellen, Bordsteinen, Treppen, die Ausschäumung von Fugen sowie die Hinterschäumung von Keramikfliesen genannt.

Vorteilhaft läßt sich der Schaumbeton auch zum Binden von Kies, Marmorstücken usw. einsetzen. Man kann so dekorative Platten
25 erhalten, wie sie beispielsweise als Fassadenelemente Verwendung finden.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand von Beispielen näher erläutert:

Le A 18 215

- 21 -

Beispiele

(%-Angaben sind, falls nicht anders vermerkt, Gew.-%-Angaben).

Ausgangsmaterialien:

a) Polyisocyanatkomponente

- 5 A_3 : Von rohem Phosgenierungsprodukt eines Anilin/Formaldehyd-Kondensats wird soviel Diisocyanato-diphenylmethan abdestilliert, daß der Destillationsrückstand bei 25°C eine Viskosität von 400 cP aufweist. (2-Kernanteil: 45,1 Gew.-%, 3-Kernanteil: 22,3 Gew.-%, Anteil an höherkernigen Polyisocyanaten: 32,6 Gew.-%) NCO-Gehalt: 30-31 Gew.-%.
- 10 A_1 : Mit gasförmigem Schwefeltrioxid sulfoniertes A_3 (Schwefelgehalt: 0,96 %, NCO-Gehalt: 30,5 %, Viskosität bei 25°C: 24000 cP, Herstellung s. DT-OS 2 227 111).
- 15 A_2 : Entsprechend mit Chlorsulfonsäure sulfoniertes A_3 (Schwefelgehalt: 0,9 %, NCO-Gehalt: 30,2 % Viskosität bei 20°C: 2000 cP).

b) Silikatkomponente

- B_1 : Natriumwasserglas, 44 % Feststoff, Molgewichtverhältnis
- 20 $Na_2O: SiO_2 = 1:2$

- 22 -

B₂: Natriumwasserglas, 48,6 % Feststoff, Molgewichtverhältnis
Na₂O : SiO₂ = 1:2

c) Polyäther

5 C₂: Auf n-Butanol gestarteter Polyäthylenoxid-monoalkohol
OH-Zahl: 49,2

C₁: Auf Äthylendiamin gestarteter Polypropylentetraalkohol
OH-Zahl: 630

d) Suspensionen

10 D₁: In 1000 g einer 54 %igen Natriumsilikatlösung mit einem
SiO₂/Na₂O-Verhältnis von 2,0 werden bei Raumtemperatur
1000 g eines Filterschlammes des Typs Eisenoxidschwarz
320 der Firma Bayer AG mit einem Feststoffgehalt von 62%
unter einer vorherrschenden Teilchengröße von 0,2 µ (das
Pigment besitzt Kugelform) eingeührt. Die entstandene
15 sedimentationsstabile Suspension hat folgende Zusammen-
setzung:
31 Gew.-% Eisenoxid
27 Gew.-% Natriumsilikat
42 Gew.-% Wasser

20 D₂: In 2,5 kg Wasser, 100 g einer 30%igen wäßrigen Lösung
eines hochmolekularen Di-Kaliumsalzes eines Maleinsäure-

- 23 -

Styrol-Copolymerisats mit Carboxylat- und Sulfonatgruppen und 209 g 30 %ige wäßrige Eisen (III)-chlorid-Lösung wurden 2,5 kg Weißkalkhydrat (Teilchengröße: 80 % < 30 µ; Weißkalkhydrat der Firma Arminia-Hydroka) suspendiert.

5 Feststoffgehalt: 47 %

Beispiel 1

	450 g	Polyisocyanat A ₁	} Komponente I
	85 g	Trichlorfluormethan	
	0,2 g	Stabilisator L 5340 (Polyätherpolysiloxan der Fa. Union Carbide Corp.)	
5			
	600 g	Silikatkomponente B ₁	} Komponente II
	1 g	Emulgator (Natriumsalz eines sulfochlorierten Paraffingemisches C ₁₀ - C ₁₄ (50 %ige wäßrige Lösung)	
10	300 g	Wasser	} Komponente III
	7 g	Triäthylamin	

Komponente I und II wurden 10 sec. mit einem Schnellrührer vorgemischt, Komponente III wurde anschließend innerhalb von 10 sec. unter Rühren zugegeben. Nach $t_R=30$ sec. Gesamtzeit wurde das Reaktionsgemisch in ein Papierpäckchen ausgegossen, begann nach $t_L=40$ sec. aufzuschäumen und war nach $t_A=58$ sec. erstarrt. Man erhielt einen harten anorganisch-organischen Schwerschaum mit den Werten:

Rohdichte $[kg/m^3]$: 152
 20 Druckfestigkeit $[MPa]$: 0,77

Vergleichsbeispiel 1a)

Gemäß Beispiel 1 wurden Komponente II und III vorgemischt. Die Mischung wurde langsam innerhalb von 20 sec. in Komponente I eingerührt. Man erhielt einen harten anorganisch-organischen Schwerschaum mit den Werten:

- 25 -

t_R : 30 sec., t_L : 43 sec., t_A : 60 sec.
 Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 223

Vergleichsbeispiel 1b)

Gemäß Beispiel 1 wurden Komponente II und III vorgemischt
 5 und schnell innerhalb von 5 sec. in Komponente I eingebracht. Nach
 $t_R = 30$ sec. Mischzeit wurde das Gemisch in ein Papier-
 päckchen ausgegossen begann nach $t_L = 44$ sec. aufzuschäumen
 und war nach $t_A = 68$ sec. unter Ausbildung eines Hohlraums
 erstarrt. Man erhielt einen sandigen, inhomogenen, hohlraum-
 10 haltigen Kunststoff ohne vergleichbare Druckfestigkeit.

Beispiel 2

400 g	Polyisocyanat	A_1	} Komponente I
80 g	Trichlorfluormethan		
200 g	Silikatkomponente	B_1	} Komponente II
15 1 g	Emulgator gemäß Beispiel 1		
1000 g	Silikatkomponente	B_1	} Komponente III
8 g	Triäthylamin		

Die Verschäumung wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt.
 Man erhielt einen harten anorganisch-organischen Schwer-
 20 schaum mit den Werten:

- 26 -

t_R : 30 sec., t_L : 37 sec., t_A : 54 sec.
Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 241
Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 0,3

Vergleichsbeispiel 2a)

- 5 Vermischte man die Komponenten I, II und III aus Beispiel 2 gleichzeitig, so erhielt man innerhalb von 30 sec. Rührzeit ein hochviskoses, nicht gießbares Reaktionsgemisch ohne Aufschäumtendenz.

Vergleichsbeispiel 2b)

- 10 Vermischte man die Komponenten I, II und III aus Beispiel 2 gleichzeitig mit der Maßgabe, daß der Aktivator Triäthylamin aus Komponente III von 8 g auf 6 g reduziert wurde, so entstand nach $t_R = 20$ sec. ein gießfähiges Reaktionsgemisch, daß nach $t_L = 36$ sec. aufschäumte und nach $t_A = 72$ sec. 15 erstarrte. Man erhielt ein sandiges, inhomogenes, wenig festes Produkt mit Hohlräumen.

Vergleichsbeispiel 2c)

- Komponente II und III aus obigem Vergleichsbeispiel 2b) wurden vorgemischt und nachfolgend langsam innerhalb von 20 sec. in Kompo- 20 nente I eingerührt. Man erhielt einen harten anorganisch-organischen Schwerschäum mit den Werten:

t_R : 30 sec., t_L : 34 sec., t_A : 56 sec.
Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 268
Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 0,41

Beispiel 3

	400 g Polyisocyanat A ₁	} Komponente I
	80 g Trichlorfluormethan	
5	200 g Silikatkomponente B ₁	} Komponente II
	1 g Emulgator gemäß Beispiel 1	
	600 g Silikatkomponente B ₁	} Komponente III
	6 g Triäthylamin	

Die Verschäumung wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Man erhielt einen harten Schwerschaum mit den Werten:

- 10 t_R : 30 sec., t_L : 35 sec., t_A : 50 sec.
 Rohdichte $[kg/m^3]$: 213
 Druckfestigkeit $[MPa]$: 0,48

Beispiel 4

15	400 g Polyisocyanat A ₁	} Komponente I
	90 g Trichlorfluormethan	
	200 g Silikatkomponente B ₁	} Komponente II
	1 g Emulgator gemäß Beispiel 1	
20	600 g Silikatkomponente B ₁	} Komponente III
	8 g Triäthylamin	
	40 g Wasser	
	1200 g Tonerdeschmelzzement "Lafarge Fondu"	

- 28 -

Die Verschäumung erfolgte gemäß Beispiel 1. Man erhielt einen harten Schwerschaum mit den Werten:

t_R : 30 sec., t_L : 36 sec., t_A : 52 sec.
 Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 406

5 Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 1,37

Beispiel 5

Polyisocyanat A_1 wurde durch Polyisocyanat A_2 ersetzt. Die Verschäumung erfolgte ansonsten mit den Komponenten aus Beispiel 4 gemäß Beispiel 1.

10 t_R : 30 sec., t_L : 37 sec., t_A : 67 sec.
 Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 242
 Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 0,42

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde mit 75 g Trichlorfluormethan wiederholt.

15 t_R : 30 sec., t_L : 34 sec., t_A : 52 sec.
 Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 383
 Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 1,09

Beispiel 7

20	400 g Polyisocyanat A_2 90 g Trichlorfluormethan	} Komponente I
----	---	----------------

- 29 -

200 g	Silikatkomponente B ₁	}	Komponente II
1 g	Emulgator gemäß Beispiel 1		
600 g	Silikatkomponente B ₁	}	Komponente III
8 g	Triäthylamin		
5 40 g	Wasser		
1200 g	Tonerdeschmelzzement "Lafarge Fondu"		

- Komponente II und III wurden vorgemischt und nachfolgend langsam innerhalb von 20 sec. in Komponente I eingerührt. Man erhielt
- 10 einen harten Schwerschaum mit den Werten:

t_R : 30 sec., t_L : 32 sec., t_A : 49 sec.
 Rohdichte $[kg/m^3]$: 395
 Druckfestigkeit $[MPa]$: 0,80

Vergleichsbeispiel 7a)

- 15 Komponente II und III wurden entsprechend Beispiel 5 vorgemischt und nachfolgend schnell innerhalb von 5 sec. in Komponente I eingerührt. Nach 20 sec. Rührzeit erhielt man ein hochviskoses nicht gießbares Reaktionsgemisch, das nicht aufschäumte. Das erstarrte Produkt war sandig-mürbe.

20 Beispiel 8

400 g	Polyisocyanat A ₁	}	Komponente I
65 g	Trichlorfluormethan		

- 30 -

200 g Silikatkomponente B ₁	}	Komponente II
1 g Emulgator gemäß Beispiel 1		
700 g Suspension D ₁	}	Komponente III
7 g Triäthylamin		

5 Die Verschäumung erfolgte gemäß Beispiel 1

t_R : 30 sec., t_L : 34 sec., t_A : 46 sec.

Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 273

Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 1,02

Vergleichsbeispiel 8a)

10 Komponente II und III wurden vorgemischt und nachfolgend langsam innerhalb von 20 sec. in Komponente I eingerührt.

t_R : 30 sec., t_L : 33 sec., t_A : 40 sec.

Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 280

Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 1,17

15 Vergleichsbeispiel 8b)

Vermischte man die Komponenten aus Beispiel 8 gleichzeitig, so erhielt man nach 30 sec. Rührzeit ein hochviskoses, nicht gießbares Reaktionsgemisch ohne Aufschäumtendenz.

Beispiel 9

20 400 g Polyisocyanat A ₁	}	Komponente I
80 g Trichlorfluormethan		

- 31 -

200 g Silikatkomponente B₁
 1 g Emulgator gemäß Beispiel 1 } Komponente II

300 g Silikatkomponente B₁
 700 g Suspension D₁
 5 7 g Triäthylamin } Komponente III

Die Verschäumung erfolgte gemäß Beispiel 1.

t_R : 30 sec., t_L : 38 sec., t_A : 52 sec.

Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 370

Druckfestigkeit $[\text{MPa}]$: 1,21

10 Vergleichsbeispiel 9a)

Vermischte man die Komponenten aus Beispiel 9 gleichzeitig, so erhielt man nach $t_R = 20$ sec. Rührzeit ein gießfähiges Reaktionsgemisch, das nach $t_L = 32$ sec. und nach $t_A = 70$ sec. erstarrte. Das Produkt wies Hohlräume auf und war sandig, inhomogen und wenig fest.

Beispiel 10

400 g Polyisocyanat A₁
 80 g Trichlorfluormethan } Komponente I

400 g Silikatkomponente B₁
 20 1 g Emulgator gemäß Beispiel 1 } Komponente II

- 32 -

400 g	Suspension D ₂	} Komponente III
3,5 g	Triäthylamin	

Die Verschäumung erfolgte gemäß Beispiel 1. Man erhielt einen harten Schwerschaum mit den Werten:

5 t_R : 30 sec., t_L : 37 sec., t_A : 51 sec.
Raumgewicht $[kg/m^3]$: 245

Vergleichsbeispiel 10a)

10 Versuchte man die Komponenten aus Beispiel 10 gleichzeitig zu vermischen, so trat schlagartig Gelierung des Reaktionsgemisches ein.

Beispiel 11

	100 g	Polyisocyanat A ₃	} Komponente I
	300 g	Silikatkomponente B ₂	
	50 g	Trichlorfluormethan	} Komponente II
15	25 g	Tris (ß-chloräthyl)phosphat	
	10 g	Polyäther C ₁	
	5 g	Polyäther C ₂	
	1 g	Stabilisator L 5340 (Polysiloxan der Fa. Union Carbide Corp.)	
20	1 g	Dimethylbenzylamin	
	200 g	Silikatkomponente B ₂	} Komponente III

Komponente I wurde 5 sec. mit einem Schnellrührer vorgemischt und anschließend 10 sec. mit Komponente II zur Primär-

- 33 -

dispersion verrührt. Nach 15 sec. Gesamtrührzeit wurde Komponente III eingerührt. Nach $t_R = 30$ sec. wurde das Reaktionsgemisch in ein Papierpäckchen gegossen, begann nach $t_L = 36$ sec. aufzuschäumen und war nach $t_A = 130$ sec. erstarrt. Man erhielt

5 einen zäh-elastischen anorganisch-organischen Leichtschaum mit einer Rohdichte von 78 kg/m^3 .

Vergleichsbeispiel 11a)

Vermischte man die Komponenten gemäß Beispiel 11 gleichzeitig, so erhielt man nach 30 sec. Rührzeit ein Reaktionsgemisch, das

10 nach $t_L = 32$ sec. aufschäumte und nach $t_A = 75$ sec. erstarrte. Man erhielt einen stark gestörten Schaum mit einem großen Hohlraum.

Beispiel 12

15	100 g	Polyisocyanat A_3	}	Komponente I
	200 g	Silikatkomponente B_2		
20	40 g	Trichlorfluormethan	}	Komponente II
	25 g	Tris-(β -chloräthyl)phosphat		
	11 g	Polyäther C_1		
	1 g	Stabilisator gemäß Beispiel 11		
	1 g	Dimethylbenzylamin		
	100 g	Silikatkomponente B_2	}	Komponente III

- 34 -

Die Verschäumung erfolgte gemäß Beispiel 11. Man erhielt einen zäh-elastischen Leichtschaum mit den Werten:

t_R : 30 sec., t_L : 36 sec., t_A : 90 sec.
Rohdichte $[\text{kg/m}^3]$: 70

5 Vergleichsbeispiel 12a)

Vermischte man die Komponenten gemäß Beispiel 12 gleichzeitig, so erhielt man nach $t_R = 30$ sec. Rührzeit ein Reaktionsgemisch, das nach 35 sec. aufschäumte und während des Aufschäumens kollabierte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung anorganisch-organischer Kunststoffe hoher Festigkeit, Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und Schwerentflammbarkeit bestehend aus einem als
5 kolloides Xerosol vorliegenden Polymer-Polykieselsäuregel-Verbundmaterial durch Vermischen von
 - a) einem organischen Polyisocyanat
 - b) einer wäßrigen basischen Lösung und/oder einer wäßrigen basischen Suspension mit Gehalten an anorganischem Feststoff von 20-80 Gew.-%, vorzugsweise 30-70 Gew.-%,
 - 10 c) einer fließfähigen anorganischen Verbindung enthält, und gegebenenfalls
 - d) Katalysatoren und weiteren Zusatzmittelnund Ausreagierenlassen des so erhaltenen Gemischs, dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung in der Weise
15 vorgenommen wird, daß zunächst die Komponente a) und b), gegebenenfalls unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), zu einer stabilen Primärdispersion umgesetzt und anschließend Komponente c), gegebenenfalls
20 unter Zusatz der ganzen Menge oder eines Teils der Komponente d), unter Ausbildung einer Enddispersion zugegeben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
25 man als wäßrige, basische Lösung oder Suspension wäßrige Alkalisilikatlösungen oder wäßrige Kieselsole verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkalisilikat Natriumsilikat mit einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Molverhältnis im Bereich von 1:1,6 bis 3,3 verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Polyisocyanate Phosgenierungsprodukte der Anilin/Formaldehyd-Kondensation eingesetzt werden.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyisocyanat ein Ionengruppen aufweisendes Polyisocyanat verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionengruppen aufweisende Polyisocyanat ein Sulfonsäure- und/oder Sulfonatgruppen aufweisendes Polyisocyanat
10 ist.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes nicht-ionisch hydrophile Gruppen enthaltendes Präpolymer eingesetzt wird.
- 15 8. Anorganisch-organische Kunststoffe erhältlich gemäß Anspruch 1 aus 50-90 Gew.-% anorganisch wässriger Phase und 10-50 Gew.-% organischer Phase.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000579

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0504

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen.		C 08 G 18/38 C 08 G 83/00 C 08 L 75/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 G 18/38 C 08 G 18/10 C 08 G 83/00 C 08 G 18/30 C 08 G 18/08 C 08 G 18/77 C 08 L 75/00 C 08 L 75/04 C 08 L 75/06 C 08 L 75/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	01-11-1978		VAN PUYMBROECK