(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 317 428**

(51) Int. Cl.:
C08K 3/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06115457 .1**
(96) Fecha de presentación : **14.06.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1739120**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

(54) Título: **Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, procedimiento para su elaboración y su empleo como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo.**

(30) Prioridad: **28.06.2005 DE 10 2005 029 997**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

(73) Titular/es: **HILTI Aktiengesellschaft**
Corporate Intellectual Property
Feldkircherstrasse 100, Postfach 333
9494 Schaan, LI

(72) Inventor/es: **Reinheimer, Arne;**
Wenzel, Antje;
Gao, Fengge y
Qingchun, Yuan

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, procedimiento para su elaboración y su empleo como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo.

La presente invención se relaciona con un material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, un procedimiento para su elaboración así como su empleo como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo de aberturas y/o conductos en paredes, suelos y/o techos de edificios. El material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención se designa también como nanocompuesto de poliuretano-óxido de grafito, porque el poliuretano se encuentra entre las capas de cristal del óxido de grafito, expandiéndose la distancia entre las capas mediante la intercalación del poliuretano entre las capas del óxido de grafito y encontrándose entonces en el rango de 0,7 a 400 nanómetro.

Se sabe que los plásticos, y particularmente los cuerpos moldeados de plástico, especialmente aquellos de espuma plástica, están sometidos a una considerable cambio de forma en caso de incendio, porque se funden y además se deforman, o, por el contrario, se descomponen y, por tanto, se desgastan por la acción de la temperatura y de las llamas. Esto resulta especialmente problemático en el caso de los plásticos y cuerpos moldeados de plástico, empleados en composiciones retardantes de la llama o como agente protector contra incendios para el aislamiento de aberturas, conductos, conductos para tubos, pasacables y otras aberturas en paredes, suelos y/o techos de edificios.

Para aumentar la duración de la resistencia al fuego de estos plásticos y cuerpos moldeados de plástico se introducen habitualmente aditivos en el material plástico, como inhibidores de la llama, retardador de la llama, material de relleno ablativo, materiales de relleno vitrificantes y ceramizadores, sistemas resinificantes, carbonatizantes e intumescentes (retardante de la llama aditivo). Otra posibilidad consiste en insertar determinados componentes elevadores de la duración de la resistencia al fuego directamente en el polímero, de forma que estos componentes se enlacen covalentemente con el material plástico (retardante de la llama reactivo).

Esta adición o la incorporación de aditivos tiene como consecuencia que la costra carbonizada de cenizas resultante durante la combustión del plástico o cuerpo moldeado de plástico actúa como barrera física contra la transferencia de calor, permeabilidad y formación de fragmentos de pirólisis y/o combustible en la zona de la llama. De manera totalmente general se ha comprobado que una alta producción de carbono durante la combustión de los plásticos, o de los cuerpos moldeados de plástico, origina una inhibición de la inflamabilidad de los polímeros allí existentes. Para la evaluación de la efectividad de un retardante de la llama se valoran, por tanto, como parámetros fundamentales generalmente la cantidad y el espesor de la costra de cenizas formada.

Para la protección pasiva contra el fuego resultan relevantes, junto a estos efectos cuantitativos, particularmente también la permeabilidad al gas y al vapor, la reactividad y particularmente la estabilidad de la costra de cenizas.

Además de las posibilidades anteriores de la incorporación o del enlace covalente de aditivos que causan el efecto deseado en el plástico, en los últimos tiempos se discute en el contexto de la investigación y desarrollo en el sector de los retardante de la llama la posibilidad del empleo de los llamados nanocompuestos, es decir, también de materiales compuestos, en los que en una matriz polimérica hay partículas de principio activo con un tamaño de partícula en el rango nanométrico.

Los trabajos de investigación para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, intensificados internacionalmente, en particular en los años 90 - debido a los resultados obtenidos en Japón con la poliamida-6 -, persiguen el objetivo de producir mejoras en las propiedades y combinaciones de propiedades, no obtenibles con los materiales de relleno habituales, como un aumento de la resistencia y de la rigidez de los materiales al obtener la tenacidad y la transparencia óptica de la matriz polimérica. Se elaboran, por ejemplo, nanocompuestos de poliamida-6/silicato laminar mediante polimerización con apertura del anillo de ε-caprolactama en presencia de montmorillonita catiónicamente intercambiada.

En este procedimiento se elabora un nanocompuesto de poliamida/silicato laminar, bien con capas de silicato distribuidas aleatoriamente en la matriz polimérica (estructura deslaminada) o con multicapas de silicato bien orientadas, con una distancia entre capas entre las capas de silicato de pocos nanómetros (estructura intercalada). El polímero se inserta, por tanto, entre las capas de silicato. Mediante la clara expansión de capa del silicato laminar originada además se incrementa extremadamente su superficie efectiva, de forma que pueda reducirse drásticamente el contenido en material de relleno de la matriz polimérica. Los nanocompuestos de polímero/silicato laminar muestran, por tanto, propiedades mecánico mejorado en comparación con los polímeros provistos tradicionalmente con materiales de relleno.

La elaboración, las propiedades y el empleo de tales nanocompuestos de polímero/silicato laminar son descritos, por ejemplo, por M. Alexandre *et al*. (Material Science and Engineering, 28 (2000), 1-63). Se trata además de nanocompuestos sobre la base de silicatos laminares, especialmente 2:1-filosilicatos, como la montmorillonita, hectorita y saponita. Como polímeros pueden utilizarse materiales plásticos termoplásticos, termoendurecibles y elastoméricos, especialmente polimetilmetacrilato, poliamidas, poliestirol, polietilentereftalato, resinas epoxídicas, materiales de caucho-resina epoxídica, así como poliuretanos elastoméricos. Se describe que, mediante la interacción de los silicatos laminares con los polímeros, pueden formarse diferentes tipos de materiales compuestos, o sea, aquellos, en los que

el polímero no es capaz de penetrar entre las capas de silicato, de forma que las partículas de silicato laminar estén en el material compuesto en forma de fase independiente. Si el material polimérico penetrara entre las capas del silicato laminar, se originaría una estructura intercalada, en la que entre las capas de silicato habrá una única, o en algunos casos también varias capas poliméricas, embebidas a su vez en forma de disposición multicapas bien ordenada, con capas alternantes del polímero y del silicato laminar. Habrá una estructura deslaminada o exfoliada, cuando las capas de silicato del silicato laminar estén completamente separadas y uniformemente dispersas en una matriz polimérica continua.

En esta publicación se desarrolla adicionalmente que estos nanocompuestos de polímero/silicato laminar poseen propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, en la medida en que no poseen sólo una elevada estabilidad térmica, sino que también mediante la formación de una costra aislante e incombustible de cenizas se producen favorables efectos inhibidores de la llama para un contenido relativamente bajo en relleno.

Por otro lado, se sabe que también pueden insertarse polímeros, como poliestirol, polivinilalcohol o polivinilmetacrilato entre las capas de grafito u óxido de grafito y obtenerse de este modo nanocompuestos de polímero/grafito o de óxido de grafito, que muestran una reducción significativa de la inflamabilidad y propiedades mecánicas mejoradas (P. Xiao *et al*., Polímero 42 (2001), 4813-4816, F.M. Uhl *et al*., Degradación y Estabilidad Polimérica 76 (2002), 111-122, J. Xu *et al*., Degradación y Estabilidad Polimérica 73 (2001), 29-31; y G. G. Chen *et al*., Revista de Ciencia Polimérica Aplicada, Vol. 82 (2001), 2506-2513).

Del mismo modo que en el caso de los nanocompuestos de polímero/silicato laminar, estos nanocompuestos de polímero-grafito se elaboran insertando los monómeros a polimerizar como compuestos intercalados en el silicato laminar o en el grafito u óxido de grafito, con formación de un compuesto de intercalación de silicato laminar-grafito u óxido de grafito, y los compuestos intercalados obtenidos de este modo se someten de manera habitual a las condiciones de polimerización necesarias para la polimerización *in-situ* de los monómeros.

En caso de incendio se forma en estos nanocompuestos de polímero-silicato laminar durante la combustión del polímero, en la superficie del polímero, una capa barrera de capas de silicato, que elevan en conjunto significativamente la estabilidad térmica del material remanente.

Este efecto se basa esencialmente en que tanto la entrada de calor como también la alimentación de oxígeno necesaria para la combustión, así como la descarga de los productos de descomposición térmica en la superficie, que reforzarían allí de nuevo la combustión, mediante una vía laberíntica de acceso, originada por las capas de silicato existentes en el material, se dificultan claramente. El empleo de estos sistemas para la protección contra el fuego se presenta, en consecuencia, bajo el criterio de valores punta reducidos de liberación de calor. Se ha comprobado, sin embargo, que con estos nanocompuestos de silicato laminar-polímero no puede lograrse en solitario una clasificación V0 en el test de inflamabilidad conforme a las instrucciones UL 94.

A pesar de que gracias al estado de la técnica discutido anteriormente se sabe que con los nanocompuestos de polímero/silicato laminar o de polímero/grafito puede obtenerse una mejora del efecto retardante de la llama, especialmente mediante una mejora cualitativa o cuantitativa de la costra de cenizas formada por ellos en caso de incendio, estos materiales compuestos han demostrado no ser lo suficientemente eficaces para lograr los efectos retardante de la llama o ignífugo deseados y necesarios. La estructura de los silicatos laminares naturales, necesarios para una elaboración reproduciblemente buena de estos nanocompuestos, varía especialmente en función del tipo y lecho de silicato laminar, o proveedor, y dificulta una producción cualitativamente constante de materiales retardantes de la llama con el comportamiento ignífugo uniforme deseado.

El objetivo de la presente invención consiste, por tanto, en proporcionar materiales compuestos de polímero/óxido de grafito, dado el caso silicato laminar modificado, del tipo definido anteriormente, que, en caso de incendio, conducen a estructuras muy compactas y estables de las costras de cenizas, claramente superiores a aquellas de los materiales habituales.

Se ha comprobado sorprendentemente que esto es posible con ayuda de materiales compuestos de poliuretano-óxido de grafito, dado el caso, silicato laminar modificado, que contengan óxido de grafito en forma expandida en una matriz de poliuretano. Esto no podía preverse en ningún modo, porque era de esperar que los grupos oxígeno presentes en el óxido de grafito y los centros reactivos pudieran reaccionar con el poliisocianato necesario para la formación del poliuretano, de forma que tuvo que aceptarse que mediante un encadenamiento insuficiente o mediante una reacción anticipada de los participantes en la reacción podrían surgir problemas durante la elaboración selectiva de los poliuretanos con determinadas propiedades selectivas. Aunque los poliuretanos resultan especialmente atractivos, debido a su espectro de aplicación, desde las piezas moldeadas preacabadas hasta la formación de espuma local, como productos para la protección pasiva contra el fuego, no se han dado a conocer evidentemente debido a la química de la formación de los productos de poliuretano sobre la base de esta clase de polímeros.

La presente invención hace referencia, por tanto, al material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, dado el caso, silicato laminar modificado, conforme a la reivindicación principal. Las subreivindicaciones hacen referencia a los modos de ejecución preferentes de este objeto de la invención, así como el procedimiento para la elaboración de este material compuesto y su empleo.

Es, por tanto, objeto de la reivindicación 1, un material compuesto de poliuretano-óxido de grafito o nanocompuesto de poliuretano-óxido de grafito, caracterizado por un contenido en óxido de grafito presente en forma expandida en una matriz de poliuretano. La matriz de poliuretano es además un poliuretano habitual duro, blando o elastomérico, que puede estar expandido, no expandido o ser expansible.

El óxido de grafito se encuentra en forma expandida en esta matriz de poliuretano, es decir, en una forma, en la que se eleva la distancia entre las capas de la retícula cristalina de las capas de óxido de grafito en comparación con el material nativo, gracias a que la matriz de poliuretano se encuentra también entre estas capas de óxido de grafito. Por tanto, el óxido de grafito se encuentra en la matriz de poliuretano preferentemente como nanocompuesto en forma de capas de óxido de grafito distribuidas aleatoriamente en la matriz de poliuretano (estructura deslaminada) y/o en forma de multicapas de óxido de grafito bien orientadas, entre las que se intercala el material de la matriz de poliuretano (estructura intercalada). En la variante preferente conforme a la invención, en la que el óxido de grafito tiene estructura intercalada en la matriz de poliuretano, el óxido de grafito tiene una distancia entre capas de las capas de óxido de grafito de 0,7 nm a 400 nm, preferentemente de 0,9 nm a 200 nm. A este respecto se asegura que la distancia entre capas de las capas de grafito en el óxido de grafito nativo asciende a 0,3 nm. En el óxido de grafito utilizado preferentemente conforme a la invención para la elaboración del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, la distancia entre capas entre las capas individuales de óxido de grafito asciende a aprox. 0,77 nm.

Conforme a un modo de ejecución preferente de la invención, la distancia entre las capas del óxido de grafito con estructura intercalada o deslaminada es en torno a al menos un 100% mayor que la distancia entre las capas del óxido de grafito original.

Las partículas de óxido de grafito presentes en el material compuesto poseen preferentemente un tamaño medio de partícula de 0,2 μm a 150 μm, preferentemente de 2 μm a 100 μm, habiéndose demostrado que durante la síntesis del óxido de grafito utilizado conforme a la invención como material de partida, tras la expansión de la distancia entre capas en el paso de oxidación y durante el procesamiento, durante el lavado hasta alcanzar un valor neutro del pH, se produce la formación de aglomerados, que pueden alcanzar tamaños de partícula de hasta 150 μm. Estos aglomerados consisten, sin embargo, en partículas de óxido de grafito con un tamaño de partícula del orden de magnitud de aprox. 2 μm. Los aglomerados utilizados en la elaboración subsiguiente del material compuesto conforme a la invención están sujetos, sin embargo, en las condiciones de síntesis, especialmente durante el tratamiento en el baño de ultrasonidos, a una acción mecánica, de forma que puedan descomponerse de nuevo en las partículas menores, originándose el rango de tamaños de partícula relativamente grande.

El material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención contiene preferentemente del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de óxido de grafito, relativo al peso total del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito.

El material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención contiene adicionalmente un silicato laminar, preferentemente un 2:1-filosilicato, particularmente montmorillonita, hectorita y/o saponita, pudiendo estar silicato laminar no modificado o modificado. También en el caso de este material compuesto, el silicato laminar existe preferentemente junto al óxido de grafito en la matriz de poliuretano como nanocompuesto en forma de capas de silicato distribuidas aleatoriamente en la matriz de poliuretano (estructura deslaminada) y/o en forma de multicapas de silicato bien orientadas, entre las que se intercala el material de la matriz de poliuretano (estructura intercalada). El silicato laminar con estructura intercalada posee además preferentemente una distancia entre capas de las capas de silicato de 0,7 nm a 400 nm, preferentemente de 0,9 nm a 200 nm. La distancia entre las capas del silicato laminar con estructura intercalada o deslaminada es preferentemente en torno a al menos un 100% mayor que la de los silicatos laminares utilizados como material de partida.

Las partículas de silicato laminar presentes en el material compuesto poseen preferentemente un tamaño medio de partícula de 0,2 μm a 150 μm, preferentemente de 2 μm a 100 μm. Los silicatos laminares pueden encontrarse en este caso también en forma de aglomerados, que pueden desaglomerarse durante el tratamiento de intercalación con formación de las partículas individuales que conforman los aglomerados.

El material compuesto conforme a la invención contiene preferentemente, conforme a este modo de ejecución preferente, del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de silicato laminar, siendo la cantidad total de óxido de grafito y silicato laminar en el material compuesto del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, relativo al peso total del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito. El óxido de grafito y el silicato laminar existen preferentemente en una razón en peso de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5.

El material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención puede obtenerse preferentemente mediante policondensación *in-situ* de al menos un poliol presente como compuesto intercalado en el óxido de grafito y, si fuera necesario, en el silicato laminar, con al menos un poliisocianato o mediante policondensación *in-situ* de al menos un poliisocianato presente como compuesto intercalado en el óxido de grafito y, si fuera necesario, en el silicato laminar, con al menos un poliol.

El material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención puede existir en forma de sistema de poliuretano duro, blando o elastomérico, no expandido, expandible o expandido, por ejemplo, como revestimiento expandido, como masa de moldeo si fuera necesario expandible y si fuera necesario endurecible, como pieza moldeada

endurecible, como masa de moldeo expandida, como pieza moldeada expandida o como sistema de espuma local mono- o bicomponente.

Otro objeto de la presente invención se relaciona con un procedimiento para la elaboración del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito definido anteriormente, caracterizado porque se intercala al menos un poliol en el óxido de grafito y en el silicato laminar y, a continuación, se transforma el compuesto de intercalación de óxido de grafito obtenido junto con el compuesto de intercalación de silicato laminar con al menos un poliisocianato para dar el poliuretano o se intercala al menos un poliisocianato en el óxido de grafito y en el silicato laminar y, a continuación, se transforma el compuesto de intercalación de óxido de grafito, el compuesto de intercalación de silicato laminar con al menos un poliol para dar poliuretano. En este procedimiento se emplean el óxido de grafito y el silicato laminar con un tamaño medio de partícula de 0,2 μm a 150 μm, preferentemente de 2 μm a 100 μm.

Conforme a otro modo de ejecución se puede someter al óxido de grafito antes de la intercalación del, al menos un poliol, a un tratamiento con una sal cuaternaria de amonio y/o un tensoactivo catiónico, preferentemente con bromuro de cetiltrietilamonio, para modificar la polaridad del óxido de grafito, o para aumentar la distancia entre capas de las capas de óxido de grafito o de las capas de silicato.

El óxido de grafito empleado conforme a la invención es muy conocido por el experto. Su elaboración se lleva a cabo mediante oxidación de grafito con clorato potásico en una mezcla de ácido sulfúrico-ácido nítrico, tal y como se indica, por ejemplo, en Römpp, Léxico Químico, 10ª edición, Vol. 2 (1997), pág. 1602. Preferentemente se elabora óxido de grafito transformando el grafito con un oxidante, por ejemplo, permanganato potásico, empleando procedimientos conocidos. Antes de la intercalación del, al menos un, poliol o poliuretano se lava el óxido de grafito preferentemente con agua destilada hasta un valor del pH de 6 a 8, preferentemente hasta un valor neutro del pH de, por ejemplo, 7.

Para la elaboración de la matriz de poliuretano se emplean polioles, poliisocianatos y catalizadores habituales para la reacción de formación del poliuretano. Por ejemplo, se puede emplear un poliéterpoliol y/o un poliésterpoliol con un número de OH de 30 a 1000, preferentemente de 500 a 1000, y una funcionalidad OH media por molécula de 2 a 7, preferentemente de 2 a 4, o también aminopolieterpolioles y/o polioles sobre la base de éster del ácido fosfórico con números de OH de 30 a 1000, preferentemente de 100 a 300 para una funcionalidad OH media por molécula de 2 a 7, preferentemente de 3 a 5.

Como poliisocianatos se emplean preferentemente poliisocianatos con un contenido en NCO del 5 al 55%, preferentemente del 20 al 50%, y un número medio de 2 a 5, preferentemente 2 a 4 grupos NCO por molécula. Se prefieren especialmente aquellos poliisocianatos sobre la base de metilendifenildiisocianato y/u homólogos poliméricos de estos. En el caso de la elaboración de una espuma de poliuretano se añade preferentemente agua en una cantidad, que origina una espuma de poliuretano con la densidad de espuma deseada, o también propelentes físicos. Como catalizadores para la reacción del poliol con el poliisocianato se emplea preferentemente una mezcla de catalizadores, que fomentan la reacción de formación del poliuretano con formación de grupos poliisocianurato (catalizador de trimerización) y, si fuera necesario, de grupos poliuretano y/o grupos poliurea. Estos catalizadores, que favorecen la formación de los grupos poliuretano, grupos poliurea y grupos poliisocianurato, son conocidos por el experto. Se trata preferentemente de sales metálicas de ácidos orgánicos y/o inorgánicos, como sales de metales dialcalinos o sales de metales alcalinos nobles de ácidos carboxílicos, como acetato sódico, acetato potásico, adipato potásico, benzoato sódico, octoato potásico o también sales de estaño, como octoato de estaño o octoato de plomo, o aminas alifáticas y aromáticas, preferentemente aminas terciarias, como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol, trietilamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, tetrametiliminobispropilamina y similares. La mezcla de reacción puede contener además materiales retardadores de la llama e intumescentes, que aumentan su volumen durante el calentamiento, así como materiales de relleno, estabilizantes de la espuma, colorantes y otros auxiliares conocidos. Respecto al tipo y la cantidad de materiales para la formación utilizados de la matriz de poliuretano puede hacerse referencia a la revelación de la DE 198 60 339 C2.

Otro objeto de la invención es el empleo del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito descrito como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo de aberturas y/o conductos en paredes, suelos y/o techos de edificios. Para ello puede elaborarse previamente el material compuesto de poliuretano-óxido de grafito y darle la forma deseada mediante el tratamiento apropiado, o se puede expandir el material antes de sitio, preferentemente como espuma local, dentro de las aberturas a sellar. En este contexto, los componentes poliol o los componentes poliisocianato se encuentran en depósitos independientes, por ejemplo, depósitos bicomponente, de los que se extraen a presión los materiales con la viscosidad necesaria, bajo la acción de las fuerzas mecánicas o mediante el empleo de un propulsor, a través de una tobera de mezcla a la abertura a sellar, donde entonces se expanden y reaccionan con formación de un material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito conforme a la invención.

Se ha comprobado, sin embargo, sorprendentemente que en caso de empleo de óxido de grafito como material de partida en la policondensación en situ del poliol contenido en el óxido de grafito como compuesto intercalado, o poliisocianato, pueden obtenerse materiales compuestos o nanocompuestos de poliuretano-óxido de grafito, que se distingan por sus propiedades ignífugas sorprendentemente buenas, especialmente en la medida en la que forman una costra de cenizas con una estabilidad mecánica y térmica considerablemente mayor que las costras de cenizas obtenidas con los nanocompuestos de polímero/silicato laminar o nanocompuestos de polímero/óxido de grafito habituales.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

Ejemplo 1

Elaboración del Óxido de Grafito

Se alimenta un matraz redondo provisto de un agitador y situado en un baño de hielo con 10 g de polvo de grafito y 230 ml de ácido sulfúrico concentrado. Con agitación intensiva se añaden por porciones 30 g de permanganato potásico, no pudiendo superar la temperatura de reacción los 10ºC. A continuación, se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos a 35ºC. Entonces se añaden 460 ml de agua destilada, lo que conlleva un aumento de la temperatura a aprox. 98ºC, temperatura que se mantiene durante otros 15 minutos. Entonces se destruye el permanganato potásico sobrante añadiendo 250 ml de agua destilada y 100 ml de disolución al 30% de peróxido de hidrógeno. El producto obtenido de este modo se filtra, se lava con ácido clorhídrico al 5% libre de sulfato, se neutraliza con agua destilada y finalmente se seca al vacío a 50ºC con obtención del polvo de óxido de grafito deseado (con un máximo de la distribución de tamaños de partícula a $< 2\ \mu$m).

Ejemplo 2

(Ejemplo Comparativo)

Elaboración de un Material Compuesto de Espuma de Poliuretano-Óxido de Grafito (Nanocompuesto)

Se mezclan 0,15 g del óxido de grafito obtenido en el Ejemplo 1 con 0,15 g de agua, 5 g de polietilenglicol (peso molecular 300) y 5 mg de 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano y se trata la mezcla durante 30 minutos en el baño de ultrasonidos. Mediante este tratamiento se intercala el polietilenglicol con expansión o alargamiento de las capas de la retícula en el óxido de grafito, es decir, se inserta entre las capas de la retícula. A continuación se transforma la mezcla de reacción con 4,67 g de toluoldiisocianato (TDI) en un material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito. La dureza de durómetro del material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito obtenido asciende a 88.

En comparación, la dureza de durómetro de una espuma de poliuretano elaborada del mismo modo, sin el empleo de óxido de grafito, asciende únicamente a 72.

La dureza de durómetro de una espuma de poliuretano elaborada del mismo modo, que no contenga, sin embargo, ningún óxido de grafito en forma expandida, sino únicamente en forma agregada, asciende únicamente a 68. La elaboración de este material comparativo se lleva a cabo del modo descrito anteriormente, empleándose, sin embargo, grafito en vez del óxido de grafito, por lo que, sin embargo, no puede efectuarse ninguna intercalación del poliol entre las capas de grafito y no se forma, por tanto, ningún nanocompuesto, debido a la distancia demasiado baja entre las capas y a la polaridad del grafito.

La dureza de durómetro indicada es una medida estándar de la dureza del caucho vulcanizado, plásticos y otros no-metales. La dureza de durómetro se determina conforme a la norma ASTM D2240. En el presente caso se determina la dureza de durómetro empleando un durómetro comercial (durómetro Rex, modelo 1600, para mediciones de la dureza Shore tipo 00). El durómetro cuenta con un émbolo semiesférico de impresión cargado por resorte (diámetro 2,4 mm, longitud 2,7 mm), con el que se determina la dureza de durómetro en base al grado de penetración del émbolo de impresión en la muestra a examinar.

La unidad adimensional de la dureza de durómetro varía entre 0 y 100, significando el número 100, que la profundidad de penetración del émbolo de impresión en la muestra es 0.

Los materiales compuestos obtenidos del modo indicado anteriormente se estudiaron considerando la estabilidad de la costra de cenizas formada durante la combustión. Para ello se quemaron probetas macroscópicas con las dimensiones de aprox. 2 x 2 x 6 cm durante 1 minuto por un lado con ayuda de un mechero Bunsen, para garantizar que las cenizas no se cautericen. La medición de la dureza de durómetro se efectúa del modo indicado anteriormente. Las durezas de durómetro determinadas de los materiales compuestos de partida y de las costras de cenizas producidas durante la combustión se encuentran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Material	Dureza de Durómetro (Material de Partida)	Dureza de Durómetro (Costra de Cenizas)
Espuma de poliuretano, no modificada (comparación)	72	0
Espuma de poliuretano, mezcla simple de grafito (comparación)	68	0
Material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito (nanocompuesto)	88	42

En la Tabla indicada anteriormente puede reconocerse fácilmente que el material compuesto de nanocompuesto origina, para una dureza de durómetro ligeramente mayor del material de partida, una costra de cenizas sorprendentemente estable con una dureza de durómetro de 42, mientras que las costras de ceniza de los materiales comparativos tienen una dureza de durómetro de 0 y no poseen, por tanto, ninguna resistencia necesaria para la protección contra el fuego.

Ejemplo 3

(Conforme a la Invención)

Elaboración de una Material Compuesto de Espuma de Poliuretano-Óxido de Grafito + Silicato Laminar (Nanocompuesto)

Se mezclan 0,075 g del óxido de grafito elaborado en el Ejemplo 1, 0,075 g de montmorillonita sódica, 0,15 g de agua, 5 g de polietilenglicol (peso molecular 300) y 5 mg de 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano y se trata la mezcla, a continuación, durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos. Con este tratamiento se intercala el polietilenglicol con expansión o alargamiento de las capas de la retícula del óxido de grafito y de la montmorillonita sódica, es decir, se inserta entre estas capas. Entonces se efectúa la reacción de policondensación mediante reacción del material obtenido con 4,67 g de toluoldiisocianato (TDI) con formación del material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito + montmorillonita-(nanocompuesto) deseado.

La investigación termogravimétrica del material compuesto de poliuretano obtenido de este modo con óxido de grafito y montmorillonita (1:1) da como resultado a 900ºC un residuo de cenizas del 17,3% en peso del material de partida.

Un nanocompuesto de poliuretano elaborado del mismo modo, que únicamente contiene montmorillonita en una cantidad total de 0,15 g, presenta durante este análisis termogravimétrico un residuo de cenizas a 900ºC de únicamente un 12,7% en peso.

En la siguiente Tabla 2 se especifican los valores de dureza de durómetro determinados del modo descrito en el Ejemplo 2:

Tabla 2		
Material	**Dureza de Durómetro (Material de Partida)**	**Dureza de Durómetro (Costra de Cenizas)**
Espuma de poliuretano-montmorillonita-material compuesto (comparación)	88	41
Espuma de poliuretano, material compuesto de óxido de grafito-montmorillonita (nanocompuesto) (invención)	88	42

En una investigación termogravimétrica se determina la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura o del tiempo. Para ello se introduce la muestra en un crisol de corindón y se coloca sobre la balanza de un equipo termogravimétrico. Esta balanza se encuentra en un horno integrado en el dispositivo, que puede someterse a un programa dinámico o isotérmico de control de la temperatura. En el presente caso se aplicó un modo dinámico con una velocidad de calentamiento de 10ºC por minuto a lo largo de un rango de temperatura de 25ºC a 1100ºC. Como gas de análisis se empleó aire sintético con una velocidad de flujo de 50 ml por minuto. En el crisol de corindón con una capacidad de 150 μl empleado como recipiente de muestra se introdujo un peso inicial del material a analizar de aprox. 10 a 30 mg.

Los residuos de los productos de los Ejemplos 2 y 3 sometidos a este análisis termogravimétrico se muestran en la siguiente Tabla 3.

TABLA 3

Tabla 3	
Sistema	**Residuo en el Análisis Termogravimétrico a 900°C [% en peso]**
Espuma de poliuretano, no modificada (comparación)	0
Espuma de poliuretano, mezcla simple de grafito (comparación)	0
Material compuesto de espuma de poliuretano-grafito del Ejemplo 2	0
Material compuesto de espuma de poliuretano-montmorillonita (comparación)	12.7
Material compuesto de espuma de poliuretano-óxido de grafito-montmorillonita del Ejemplo 3 (invención)	17.3

En la Tabla 3 indicada anteriormente puede reconocerse que las espumas de poliuretano, que contienen grafito u óxido de grafito, no generan ningún residuo más durante el análisis termogravimétrico a 900ºC, ya que el material inflamable se ha eliminado completamente por combustión. Cuando el material compuesto de espuma de poliuretano contenga un silicato laminar, o sea, montmorillonita, se origina una clara mejora del residuo del análisis termogravimétrico. La combinación de óxido de grafito y montmorillonita conforme a la invención en el material compuesto de espuma de poliuretano origina sorprendentemente una mejora sinérgica del residuo de cenizas durante el análisis termogravimétrico, de forma que este material del Ejemplo 3 sea sorprendentemente apropiado para el propósito de aplicación deseado como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo.

De las Tablas 1 a 3 indicadas anteriormente puede deducirse que con los materiales compuestos de poliuretano-óxido de grafito conformes a la invención se obtienen productos, que durante el tratamiento a la llama presentan una costra de cenizas con propiedades notables, mostrando los materiales compuestos conformes a la invención que contiene junto al óxido de grafito montmorillonita, o sea, un silicato laminar, una mejora sinérgica del residuo de cenizas durante el análisis termogravimétrico.

Los ejemplos y ejemplos comparativos indicados anteriormente aclaran que, en comparación con la espuma de poliuretano pura, que no forma ninguna costra de cenizas durante la combustión, sino únicamente se funde y quema, los materiales compuestos de poliuretano-óxido de grafito conformes a la invención forman una costra de cenizas relativamente estable con dureza suficiente y resultan, por tanto, excelentemente apropiados para aplicaciones de protección contra el fuego. Según un modo de ejecución preferente, estos materiales compuestos puros de espuma de poliuretano-óxido de grafito producen una mejora sinérgica de la estabilidad frente a la llama de la costra de cenizas formada, mediante el aporte de silicatos laminares, en los que la matriz de poliuretano se inserta tanto entre las capas del silicato laminar como entre las capas del óxido de grafito.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito, **caracterizado** por un contenido en el óxido de grafito presente en forma expandida en una matriz de poliuretano y en silicato laminar, si fuera necesario, modificado.

2. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque el óxido de grafito y el silicato laminar se encuentran en la matriz de poliuretano como nanocomposit en forma de capas de óxido de grafito distribuidas aleatoriamente en la matriz de poliuretano (estructura deslaminada) y/o en forma de multicapas de óxido de grafito bien orientadas, entre las que se intercala el material de la matriz de poliuretano (estructura intercalada).

3. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la Reivindicación 2, **caracterizado** porque el óxido de grafito y el silicato laminar con estructura intercalada se encuentran en la matriz de poliuretano a una distancia entre capas de las capas de óxido de grafito y de las capas de silicato de 0,7 nm a 400 nm, preferentemente de 0,9 nm a 200 nm.

4. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a las Reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado** porque la distancia entre las capas del óxido de grafito y del silicato laminar con estructura intercalada y/o deslaminada es en torno a al menos un 100% mayor que la del óxido de grafito original y/o del silicato laminar original.

5. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque las partículas de óxido de grafito y partículas de silicato laminar presentes en el material compuesto tienen un tamaño medio de partícula de 0,2 μm a 150 μm, preferentemente de 2 μm a 100 μm.

6. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** por contener del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de óxido de grafito y del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso de silicato laminar, ascendiendo la cantidad total de óxido de grafito y silicato laminar en el material compuesto a del 0,1 al 30% en peso, preferentemente del 0,5 al 10% en peso, relativo al peso total del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito.

7. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** por contener como silicato laminar un 2:1-filosilicato, preferentemente montmorillonita, hectorita y/o saponita.

8. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** por contener óxido de grafito y silicato laminar en una razón en peso de 10:1 a 1: 10, preferentemente de 5:1 a 1:5 contiene.

9. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque puede obtenerse mediante policondensación *in-situ* de al menos un poliol presente como compuesto intercalado en el óxido de grafito y en el silicato laminar con al menos un poliisocianato o de al menos un poliisocianato presente como compuesto intercalado en el óxido de grafito y en el silicato laminar con al menos un poliol.

10. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** por presentarse en forma de sistema de poliuretano duro, blando o elastomérico, no expandido, expandible o expandido.

11. Material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a la Reivindicación 10, **caracterizado** porque el sistema de poliuretano existe como revestimiento, si fuera necesario, expandido; como masa de moldeo, si fuera necesario, expandible y, si fuera necesario, endurecible; como pieza moldeada endurecible; como masa de moldeo expandida, como pieza moldeada expandida o como sistema de espuma local monocomponente o bicomponente.

12. Procedimiento para la elaboración del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a al menos una de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado** porque se intercala al menos un poliol en el óxido de grafito y en el silicato laminar y, a continuación, se transforman el compuesto de intercalación de óxido de grafito y el compuesto de intercalación de silicato laminar obtenidos con al menos un poliisocianato en el poliuretano o se intercala al menos un poliisocianato en el óxido de grafito y en el silicato laminar y, a continuación, se transforman el compuesto de intercalación de óxido de grafito y el compuesto de intercalación de silicato laminar con al menos un poliol en el poliuretano.

13. Procedimiento conforme a la Reivindicación 12, **caracterizado** porque el óxido de grafito y el silicato laminar tienen un tamaño medio de partícula de 0,2 μm a 150 μm, preferentemente de 2 μm a 100 μm.

14. Procedimiento conforme a la Reivindicación 12 ó 13, **caracterizado** porque se somete al óxido de grafito, antes de la intercalación del, al menos un, poliol, a un tratamiento con una sal cuaternaria de amonio y/o un tensoactivo catiónico, preferentemente bromuro de cetiltrietilamonio, para la modificación de la polaridad del óxido de grafito.

15. Procedimiento conforme a las Reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque el óxido de grafito se lava, antes de la intercalación del, al menos un, poliol, con agua destilada hasta un valor del pH de 6 a 8, preferentemente 7.

16. Procedimiento conforme a al menos una de las Reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque la reacción de formación del poliuretano se efectúa en presencia de uno o varios catalizadores para la reacción del poliol con el poliisocianato, y si fuera necesario al menos un propulsor químico o físico, un aditivo inorgánico de protección contra el fuego, un retardante orgánico de la llama, así como los materiales de relleno, auxiliares y/o aditivos habituales en las concentraciones convencionales.

17. Empleo del material compuesto de poliuretano-óxido de grafito conforme a las Reivindicaciones 1 a 11 como material retardante de la llama y para el sellado ignífugo de aberturas y/o conductos en paredes, suelos y/o techos de edificios.