

SECRETARIA  
REGISTRACION, S. R. C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE G



377248

PATENTE DE INVENCION

Ref: Lo A 11 913-595

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para el hinchamiento de materiales  
espumados.

=====

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania,

=====

Ya se conocen en gran número las impregnaciones,  
los recubrimientos y las adhesiones de los materiales  
espumados de poliuretano con los más distintos materia-  
les inertes, tales como materiales de relleno, látices  
naturales y sintéticos, soluciones polímeras, alquitrán,

5.

377248 - 2 -



- las reacciones de tratamiento ulterior de los materiales espumados para aumentar su abertura de células con lejías, ácidos, etc., así como la destrucción de las células de las paredes de láminas oclusionadoras mediante explosión con gas oxhídrico. Sin embargo, todos estos procedimientos de tratamiento ulterior de materiales espumados de poliuretano tienen por resultado el que la espuma de poliuretano modificada se vuelve a obtener siempre en sus dimensiones originales, es decir, el volúmen de células existente se disminuye durante la recepción de los más distintos materiales de relleno, agentes de adhesión, etc., lográndose una disminución de las células o una aglutinación o taponamiento de las células.
5. Sorprendentemente se ha descubierto que con los
10. más distintos participantes en la reacción, de naturaleza orgánica o inorgánica, en caso dado en presencia de disolventes, los materiales espumados de células abiertas, físicamente hinchados se pueden fijar en forma irreversible mediante reacciones químicas en sus estructuras fuertemente
15. aumentadas formadas por hinchamiento. Se preparan así los
20. más distintos materiales espumados de células abiertas, y en el nuevo espacio formado por hinchamiento se fija, en células abiertas, materia inorgánica u orgánica de la más distinta composición.
25. La presente invención se refiere, por lo tanto, a un nuevo procedimiento para el hinchamiento de materiales espumados, según un nuevo principio, que consiste en que mediante participantes en la reacción, que varía su estado físico, las estructuras de material espumado hinchadas
30. se fijan en forma irreversible.



- En general, la presente invención se refiere a la modificación de materiales sintéticos celulares de la clase mencionada por reacciones de interfase con las más distintas materias, tales como participantes en la reacción orgánicos y/o inorgánicos, empleándose preferentemente como mínimo uno de los participantes en la reacción en forma de gas o de vapor. La invención se extiende, por lo tanto, a las reacciones de polimerización, las copolimerizaciones y copolimerizaciones de injerto, las policondensaciones, las poliadiciones, las reacciones iónicas extendedoras de cadenas o reticuladoras, las formaciones de sal de reactivos inorgánicos u orgánicos, las reacciones de oxidación y de reducción de reactivos orgánicos e inorgánicos, las reacciones de copulación de sales diazoicas, las reacciones de precipitación de desarrollo reticulador, las formaciones de sal de sustancias de peso molecular bajo y alto, y las reacciones iónicas. El lugar de reacción unitario es siempre la interfase de las láminas formadoras de las células de los materiales espumados y una característica, frecuentemente preferente de la forma de desarrollar la reacción, es el empleo de un reactivo gaseoso o nebulizado. Sorprendentemente, aquí no solo se mantiene la estructura de célula abierta de los materiales sintéticos celulares, sino que hasta se aumenta presentándose fuertes ensanchamientos de las células, es decir, un fuerte crecimiento de las dimensiones de los materiales sintéticos celulares en las tres dimensiones del espacio, y los productos que se forman en esta reacción alcanzan, en caso dado, en su peso, un múltiplo del material sintético celular en cuyas interfases se han realizado las reacciones. Se for-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

377248

- 4 -



- man, por lo tanto, unos materiales espumados de nuevo tipo con materiales de bajo o de alto peso molecular, orgánicos o inorgánicos, dispuestos en forma de células, con unas propiedades totalmente inesperadas. Aquí se adaptan
5. Los compuestos polímeros, que se forman llevando adecuadamente la reacción, a las estructuras celulares de la matriz, dilatan las células de la matriz en las tres dimensiones del espacio y abren, debido a las tensiones que se presentan, células adicionales en la matriz de la que se
  10. parte. La presente invención descubre, por lo tanto, un gran número de materiales espumados nuevos, de células abiertas, pudiéndose fabricar también materiales espumados de componentes hasta ahora prácticamente inespumables y hasta fijar compuestos inorgánicos de bajo peso molecular de la más distinta constitución, y las más distintas sales de naturaleza inorgánica u orgánica en la matriz, como formadora de la estructura, especialmente con células abiertas, en una forma orientada, no pulverulenta, de fija adhesión. Los materiales espumados empleados asumen por lo
  15. tanto la función de matrices en el sentido de mantener las células abiertas, del crecimiento tridimensional de las células y de la multiplicación de las células, lográndose una fijación espacial, ordenada, con una dilatación espacial simultánea de las nuevas materias que se forman.
  20. Las reacciones de interfase, en el sentido de la invención, no han sido hasta la fecha conocidas en los materiales espumados de la clase mencionada. Las modificaciones de las propiedades, así como los efectos que se logran según la presente invención, tales como el mantenimiento de las células abiertas, multiplicación de las células
  25. 30.

377248

- 5 -



las y crecimiento espacial bajo fuertes e iguales variaciones de las dimensiones de una matriz previamente dada, así como la transformación en materiales espumados, en caso deseado, altamente elásticos, o materiales espumados combinados semiduros o bien tenaces y duros, son totalmente inesperados. Los productos que se obtienen según el procedimiento de la presente invención son por lo tanto nuevos.

10. El sorprendente crecimiento espacial según el procedimiento de la presente invención de las matrices previamente dadas, se basa, según se ha descubierto, en que, especialmente los materiales espumados de poliuretano, elásticos y blandos por la solvatación de las partes segmentarias blandas, constituyentes del material espumado, por
15. los participantes en la reacción o los disolventes, sufren fuertes variaciones de dimensión por hinchamiento en las tres direcciones del espacio y porque estas variaciones de dimensión de las matrices se fijan en forma irreversible por las variaciones de su estado físico y aumentos de la
20. molécula muy rápido de los participantes en la reacción seleccionados, por ejemplo, variaciones del estado físico en el sentido de gaseoso ó líquido  $\longrightarrow$  sólido, con lo cual se aumenta la abertura de células de los materiales espumados y se crea nuevo espacio para los productos de
25. reacción que se forman en la matriz. De esta manera se pueden preparar, manteniendo sus células abiertas, unos productos espumados en los cuales la proporción en peso de la matriz empleada es sorprendentemente pequeña y sin que aquí se hayan de emplear agentes de fermentación o
30. propulsión.



377248

El procedimiento según la presente invención se diferencia de todos los procedimientos hasta ahora dados a conocer, según los cuales estos se han de adherir en forma de capas con adhesivos arbitrarios, soldar entre

5. si, prensar o barnizar. Tales procedimientos conocidos no varían el material espumado de poliuretano ni en sus propiedades generales, ni actúan tampoco en forma alguna como multiplicadores de células o abridores de células, sino que más bien se cierran frecuentemente las células
10. en forma compacta, se aglutinan o se recubren en su superficie.

Según el procedimiento de la presente invención se logra, por lo tanto, ordenar espacialmente varios componentes reactivos mediante una matriz y dilatarla más

15. espacialmente, pudiéndose mantener este efecto ordenador en una forma sorprendentemente amplia, y pudiéndose obtener así materiales espumados de células abiertas en los cuales los componentes del material, dispuestos celularmente en forma ordenada, empleados según la presente invención,

20. ascienden a un múltiplo de la matriz empleada, Condiciones fundamentales previas para la realización óptima del nuevo procedimiento son, por lo tanto, unas reacciones con por lo menos un reactivo de efecto hinchable, empleándose, preferentemente como mínimo uno de los reactivos como gas,

25. vapor o nebulizado en la reacción interfase, a presión inferior, normal o superior.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para el hinchamiento de materiales espumados, bajo fijación irreversible del estado de hinchamiento, caracterizado porque en la interfase de materiales

30.



377248 - 7 -

- espumados capaces de hinchamiento, como mínimo parcialmente con células abiertas, preferentemente materiales espumados conteniendo grupos uretano y/o urea y/o amida y/o isocianato, se efectúan reacciones de adición o de poliadición, reacciones de condensación o de policondensación, reacciones de polimerización radicalar o iónica, copolimerización o polimerización de injerto de monómeros saturados o insaturados, capaces de polimerización, reacciones de oxidación, de reducción o iónicas, formaciones de sales diazónicas o reacciones de precipitación reticulante bajo formación de material sólido.

15. Aquí actúa como mínimo uno de los participantes de reacción como hinchador sobre la matriz. Preferentemente se emplea como mínimo uno de los participantes en la reacción, a presión inferior, normal o más elevada, como gas, vapor o niebla en reacción de intergase, en caso dado en presencia de catalizadores y/o de disolventes orgánicos o inorgánicos, inertes, de efecto hinchante.

20. Según la presente invención es preferible emplear, como material espumado de poliuretano, como mínimo parcialmente con células abiertas, preferentemente un material espumado de poliuretano elástico con un peso específico de 8 hasta 60 kg/m<sup>3</sup>.

25. Mediante las reacciones que se desarrollan según la presente invención en las matrices de material espumado, parcialmente con células abiertas, se fijan irreversiblemente los hinchamientos y las tensiones que se han presentado en la matriz. El ensanchamiento de las células y la abertura de las células se fija con este procedimiento en forma irreversible por la rápida variación del esta-
- 30.



377248

do físico de los participantes en la reacción y de esta manera se crea simultáneamente espacio para los sistemas de material que se forman, obteniéndose, por la función de la matriz, unos materiales espumados combinados, total-

- 5. mente de células abiertas en los cuales el componente introducido para la polimerización puede ascender a un múltiplo, por ejemplo, 800 hasta 900 %, del peso de la matriz. Aquí se logra en múltiples formas, y bajo aplicación de los mas distintos participantes en la reacción,
- 10. modificar una matriz previamente dada de manera que se obtengan materiales espumados o bien altamente elásticos, altamente ennoblecidos, incombustibles o de difícil combustión, materiales espumados sólidos a la luz o estables de color, o materiales espumados elásticos, semiduros o
- 15. duros, todos ellos sin embargo de células abiertas,

La característica unitaria de la invención y de la amplia gama de materiales sintéticos celulares, modificados, obtenibles según la presente invención, es, por lo tanto, la generación de un nuevo espacio de células abiertas por los procesos de tensión e hinchamiento que se inician en la matriz durante la realización de la reacción y la fijación irreversible de este espacio mediante variaciones del estado físico irreversible de los participantes en la reacción en el sentido de la ecuación general.

- 20.



- 25. en la que  $R_1, R_2, R_3, R_x$  representan participantes en la reacción gaseosa, líquidos, sólidos, de bajo peso molecular o de alto peso molecular,  $M_V$  significa el volumen de partida de la matriz,  $\Delta V$  significa el espacio creado irreversiblemente de nuevo y fijado por el producto final

377248



$R_p$ , sólido, de bajo o del alto peso molecular. Un  $\Delta V$  grande, positivo, llenado con materiales sólidos estructurados, es decir unos fuertes procesos de crecimiento tridimensionales, o dicho en otras palabras, la disposición de la materia con células abiertas en los recintos estructurizados producidos de nuevo por la presión de hinchamiento, son las características más importantes del procedimiento.

5. En el sentido de esta ecuación general pueden emplearse materias participantes orgánicas e inorgánicas, casi arbitrarias, siempre que reaccionen bajo formación de materia sólida, para fijar materiales en forma de células abiertas, espacialmente ordenadas dentro de una matriz y dentro de un espacio que se forma de nuevo.

10. En principio se logran estas variaciones de volumen fijadas en forma irreversible mediante procesos de hinchamiento y solidificación. Estos hinchamientos y variaciones de forma fijadas en forma irreversible, por solidificación de los sistemas de materia en reacción, se pueden realizar:

20. a) por hinchamiento con un único compuesto líquido o gaseoso condensado en el material espumado y su solidificación por reacción consigo mismo;
25. b) por hinchamiento con un compuesto líquido, gaseoso o sólido fundido y solidificación por reacción con un segundo compuesto como mínimo;
- c) por hinchamiento con varios compuestos líquidos, gaseosos o sólidos cristalizadores y solidificación por reacción de todos los compuestos entre sí;
30. d) por hinchamiento con los oligómeros de efecto hinchante,

377248-10-



que se forman en la reacción de los participantes en las etapas intermedias de la reacción;

- e) por hinchamiento con disolventes orgánicos inertes y solidificación por compuestos reactivos de efecto hinchante ó no hinchante.

5.

En la realización del procedimiento de la presente invención se puede fijar, según la matriz de material espumado liófilo o hidrófilo previamente dado, la materia fijada, de células abiertas, a un  $\Delta V$  de un 5 % hasta un 400 % del volumen de la matriz empleada. El porcentaje de las variaciones  $\Delta V$  de volumen preferente se extienden a un 15 % hasta un 300 % del volumen original de la matriz, efectuándose estas variaciones de las dimensiones con una disposición celular de sustancia de bajo o de alto peso molecular de un 5 % a un 98 % en peso y preferentemente de un 15 a un 90 % en peso, referido al peso del material espumado combinado.

10.

15.

20.

25.

30.

Mediante la invención es posible ordenar en el espacio en un estructura celular un gran número de materiales no espumables de bajo y alto peso molecular, obteniéndose los más distintos materiales espumados combinados que, o bien contienen sustancias de armazón de alto peso molecular, o que como depósito contienen enlazadas en forma espaciálmente ordenadas sustancias de bajo peso molecular en forma áltamente cristalina para las más distintas finalidades de aplicación. Una variación de dimensión óptima, unos ensanchamientos de células óptimo en los materiales espumados combinados resultantes se logra mediante el empleo como gas o niebla de como mínimo uno de los participantes en la reacción, permitiendo este modo de proceder

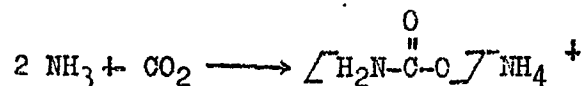
377248

- 11 -



también un mejor control y una regulación óptima del desarrollo del calor y de la evaporación térmica.

- El procedimiento según la presente invención es, en su gran variabilidad con respecto a los participantes en la reacción a emplear, extraordinariamente sorprendente. No era de esperar que las variaciones de dimensión irreversibles se pudieran mantener sin encogimientos. También es sorprendente que los productos finales cristalinos de bajo peso molecular se puedan fijar en la matriz libre de polvo bajo la formación de nuevo espacio. Era asimismo totalmente inesperado que los compuestos de bajo peso molecular en forma cristalina, enmarañada, condujeran a unos valores de resistencia altos en las matrices modificadas y que se obtuviesen materiales espumados que muestran el cuadro de propiedades de los materiales espumados reticulados de alto peso molecular. Ventajosamente se saltan aquí, por las sales de bajo peso molecular que cristalizan en las paredes laminares de las células, las paredes de las láminas, se crean nuevas superficies y se aumentan las células abiertas de los materiales espumados. De interés dentro de este grupo de material espumado combinado es, por ejemplo, el bicarbonato amónico fijado libre de polvo, el carbonato amónico y el carbamato amónico que está en estrecha relación con la urea, que en la reacción de amoníaco anhidro y dióxido de carbono anhidro.



se fija con células abiertas y libre de polvo en la matriz. Es además totalmente inesperado que por las reaccio



377248

nes de interfase de  $\text{CO}_2$  gaseoso con matrices impregnadas de silicato sódico o soluciones de aluminato sódico se pueda lograr un envejecimiento lento y de clase distinta

del ácido silícido coloidal y pulverulento, o de los hidróxidos de aluminio, pudiéndose también aquí, bajo crea-

5. ción de nuevo espacio, disponer los participantes de la reacción en forma celular y fijar libre de polvo.

A continuación se mencionan, para explicar el principio de la presente invención de la disposición es-

10. pacial ordenada de los distintos sistemas de materias en materiales espumados bajo generación de nuevo espacio celular, distintas formas de reacción que, mediante selección de otros participantes en la reacción, se pueden variar en múltiples formas.

15. Como clases de reacción adecuadas, que según la presente invención se realizan en las superficies interfa-  
se de materiales espumados de poliuretano de células abier-  
tas y que conducen a nuevos materiales espumados combina-  
dos, sean mencionadas, como ejemplo, las siguientes reac-  
20. ciones de adición o de poliadición que se desarrollan bajo formación de materia sólida:

La adición de amoniaco gaseoso a participantes de reacción de efecto hinchante, tales como metoximolisocia-  
nato, fenilisocianato, 3,4-diclorofenilisocianato, p-cloro

25. fenilisocianato y a monoisocianatos de peso molecular más elevado, de un mol de toluilendiisocianatos técnicos y un mol de un producto de adición de veinte moles de óxido de etileno a un mol de n-butanol; las adiciones de nieblas de amoniaco, etilendiaminao dietilentriamina a poliepóxidos  
30. de efecto hinchante de epíclorhidrina y bisfenol A (4,4'-



-dihidroxi difenildimetilmetano).

- Según la presente invención entran en consideración, como reacciones de adición o de poliadición, también las reacciones de mono- y/o poliisocianatos consigo mismos o con compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reacción y/o compuestos etilénicamente insaturados en presencia de catalizadores, ascendiendo la cantidad de los mono- o poliisocianatos y, en caso de los compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reacción como mínimo a un 15 % en peso del material espumado original.
- 5.
- 10.

- Participantes en la reacción técnicamente importantes son aquellos que se mencionan, por ejemplo, en los trabajos fundamentales sobre el procedimiento de poliadición de diisocianatos de O. Bayer y Colaboradores en Ang. Chemie 62, 57-66 (1950), Ang. Chemie 64, 523 - 531 (1952), O. Bayer. El procedimiento de poliadición de diisocianato, Carl-Hanser Verlag, München, 1963, además en Farben, Lacke, Anstrichstoffe 2, 123 - 128 (1948), Kunststoffe 41 13-19 (1951).
- 15.

- Muchos poliisocianatos técnicamente importantes de la serie alifática, cicloalifática, aralifática y aromática, tal y como se describen por ejemplo, por W.Sielken en Ann. d. Chem. 562, 75 - 136 (1949) representan unos líquidos de ligera viscosidad que, como se ha descubierto, son excelentes agentes de hinchamiento para los más distintos materiales espumados de poliuretano de células abiertas. En estos procesos de hinchamiento se dilatan las matrices fuertemente en las tres dimensiones del espacio.
- 20.
- 25.

- En caso deseado se puede aumentar el efecto hinchador mediante adición de reducidas cantidades de disolventes
- 30.



377248

- 14 -

- orgánicos, tales como tetracloruro de carbono, acetona, éster acético, cloruro metilónico, cloroformo, ciclohexano, acetato de butilo, ciclohexanona, metilisobutilcetona, benceno, clorobenceno, nitrobenceno, decalina, hidrocarburos de bencina, tricloroetileno, tetracloroetano, tricloroetanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, soluciones alcohólicas de caprolactama, tetrametilurea, metanol, etanol, isopropanol, butanol. También los más distintos poliisocianatos cristalizados, tales como el 1,5-toluidinodisocianato o 4,4'-diisocianatodifenilmetano se pueden disolver en altas concentraciones en poliisocianatos líquidos a temperatura ambiente o en sus soluciones, tales como, por ejemplo, las distintas mezclas de isómeros del toluidinodisocianato, de manera que se dispone de un número extraordinariamente grande de participantes en la reacción y de disolventes para el hinchamiento y para la producción de procesos de tensión en las matrices. Aquí es de observar que también los productos de adición de los más distintos poliisocianatos a di- y trioles, así como los biuret poliisocianatos, poliisocianatos de semicarbazida, urea, alofanato o biuret acilados, tienen en estos monómeros una solubilidad extraordinariamente elevada y que, por lo tanto, se dispone de mezclas altamente capaces de reacción de viscosidad relativamente reducida para el hinchamiento y para la producción de tensiones en las matrices. Aquí se realiza el hinchamiento en forma casi momentánea, especialmente cuando los poliisocianatos o sus mezclas o soluciones son absorbidos en las matrices.
- Mediante reacciones de desarrollo rápido, por ejemplo, las polimerizaciones de estos poliisocianatos, se fi-



377248<sup>- 15 -</sup>

5. 10. 15. 20. 25. 30.

jan los hinchamientos y las tensiones generadas en forma irreversible en la matriz. El ensanchamiento de las células y la abertura de las células se fija irreversiblemente por lo tanto en esta variante del procedimiento mediante una rápida variación del estado físico de los monómeros en el sentido (líquido, monómero → sólido, poliisocianato), y de esta manera se crea simultáneamente espacio para los isocianuratos que se forman, obteniéndose, por la función de la matriz, unos materiales espumados totalmente de células abiertas en los cuales el componente hecho polimerizar puede ascender a un múltiplo, por ejemplo, a un 800 a 900 % del peso de la matriz.

Al emplear los poliisocianatos arriba mencionados, o bien sus mezclas o sus productos de adición a poliols de peso molecular mas elevado, del peso molecular medio de 500 hasta 10 000 con grupos NCO en la posición final, y en caso dado en posición lateral (propómeros de NCO) se logra por lo tanto, en forma dirigida, por ejemplo, a continuación a la preparación del material espumado de poliuretano, mediante selección de los distintos participantes en la reacción, modificar una matriz seleccionada de manera que se obtengan materiales espumados modificados o bien altamente elásticos, altamente ennoblecidos, similares a los elastómeros de poliuretano, o materiales espumados semi-duros o duros que superan en células abiertas, resistencia, elasticidad y alargamiento a la rotura, a los demás materiales espumados semiduros y duros convencionales. El procedimiento de la presente invención permite, por lo tanto, la reali-

377248 - 16 -



zación de múltiples posibilidades de ennoblecimiento en las más distintas clases de materiales espumados de poliuretano.

- Una forma ventajosa del procedimiento consiste
5. en cargar la matriz con di- o bien trioles, compuestos polihidroxílicos de peso molecular más elevado, poliaminas, policetiminas o poliadiminas y en una segunda fase hacer polimerizar, en forma poliaditiva, una cantidad
10. en exceso de poliisocianatos arbitrarios en forma gaseosa, líquida, sólida o disuelta en las superficies de interfase de la matriz, siendo necesario acelerar la reacción con bases terciarias fuertes, alquilfenolatos, fosfinas, arsinas, sales estannosas y estánicas, octoato de cinc y los catalizadores usuales para las reacciones de
15. poliadición y polimerización.

- Una forma de ejecución del procedimiento especialmente preferente, según la invención, consiste en hacer reaccionar los poliisocianatos o los prepolímeros que contienen grupos NCO a través de reacciones de polimerización en presencia de catalizadores, por ejemplo, bajo
20. formación de poliisocianuratos. Si aquí se desea la obtención de materiales espumados de naturaleza gomosa, altamente elásticos, entonces es ventajoso emplear poliésteres ampliamente lineales, conteniendo grupos NCO en la
25. posición final, poliésteres, politioésteres o poliacetales, para la polimerización en la matriz que se obtienen, por ejemplo, de los correspondientes polioles lineales y 1,5-naftilendisocianato, p-fenilendisocianato, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 4,4'-diisocianato-difeniléter, 1-
30. -metil-benceno-2,6-diisocianato y 1-metilbenceno-2,4-diisoc



377248

- cianato, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato y que, en caso dado, contienen en la molécula grupos de urea o de uretano como agrupaciones prolongadoras de la cadena. Pueden poseer pesos moleculares medios de
5. 400 hasta 10 000 y utilizarse para la polimerización, en caso dado disueltos en disolventes, o en poliisocianatos líquidos de bajo peso molecular o en dimetilformamida. Diisocianatos alifáticos, sólidos a la luz, empleados preferentemente, con los cuales se pueden obtener aquí
10. materiales espumados altamente elásticos, son el p-fenilendiisocianato, el hexametilendiisocianato y el tetrametilendiisocianato y sus productos de adición con polioles. Los polioles preferentes son aquí los poliésteres de ácido adípico y etilenglicol o bien hexandiol y, además, los policarbonatos del hexandiol, el politioéter de trietilenglicol y hexandiol, el trietilenglicol, el poliéter conteniendo grupos hidroxilo de tetrahidrofurano y los polietilenóxidos lineales con grupos finales hidroxilo del peso molecular medio 500 a 4000.
- 15.
20. En esta forma de ejecución son ulteriores poliisocianatos modificados, técnicamente importantes, aquellos prepolímeros de alto peso molecular, conteniendo grupos NCO, de poliesteramidas que poseen grupos finales hidroxilo, poliéteres básicos, politioéteres, policarbonatos,
25. además poliuretanos de alto peso molecular conteniendo grupos NCO, solubles y poliureas, polibiurets con grupos NCO; también los poliisocianatos conteniendo fosfato y grupos fosfonato, productos de adición de isocianato modificados de aceite de ricino y aceites secos.
30. Asimismo son adecuados los isocianato-poliéteres

377248 18 -



del peso molecular medio de 400 a 10 000, y los poliisocianatos que contienen grupos semicarbazida.

Poliisocianatos modificados, excelentemente utilizables para la realización de las polimerizaciones en la

5. matriz son, además, los poliureapoliisocianatos acilados de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.230.778, los productos de modificación de bajo peso molecular de ciclobutandiisocianato de la publicación de solicitud de patente 1.110.859, los más distintos biuret poliisocianatos de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.101.393, la urea y las mezclas de uretodiisocianato de la publicación de solicitud de patente alemana 1.020.327, los poliisocianatos biuret modificados de la publicación de sol. de patente alemana 1.227.003, 1.215.365, 1.227.004, 1.165.580, además los poliisocianatos que se describen en la patente alemana 883.504, los compuestos de diisocianato de poliacetales injertados de la publicación de la solicitud de patente alemana 1.161.423, el isocianatopolitioéter de politioéteres lineales de la publicación de solicitud de patente alemana 1.108.903, los biurets de peso molecular más elevado según las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas 1.229.967 y 1.174.759, además, los isocianatos que se obtienen por reacciones de telomerización de compuestos etilénicamente insaturados de los más distintos poliisocianatos, además, los poliisocianatos tal y como se pueden obtener por poliadición hidrogenante. También se pueden emplear los más distintos disociadores de isocianato, asimismo los poliisocianatos que contienen grupos uretodiona.

30. Para el procedimiento de la presente invención en-



377248

- tran en consideración además de los poliisocianatos, en caso dado, los compuestos con átomos de hidrógeno activos de cualquier índole, empleándose estos ventajosamente primóramente para cargar la matriz, tal y como, por ejemplo,  $\alpha, \omega$ -diúreas de alto peso molecular con segmentos elastificadores, tal y como se obtienen, por ejemplo, de los hidroxil-poliésteres lineales por reacción con diisocianatos y ulterior reacción con amoníaco, además, los poliepóxidos que contienen grupos hidroxilo secundario a base de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano y epíclorhidrina, así como sus productos de modificación, los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular modificados por reacciones de injerto y sus productos de reacción que contienen grupos hidroxilo con un defecto en poliisocianatos, además, las polialdúminas o las policetiminas, los productos de reacción de alcoximetilisocianato, especialmente metoximetilisocianato con polioles y poliaminas, así como polioles de peso molecular más elevado o poliamidas de estructura lineal o ramificada, poliéteres conteniendo grupos amino y grupos amino terc., poliuretanos de peso molecular más elevado que muestren grupos hidroxilo o grupos N-metilólicos con pesos moleculares medios de 400 a 10.000. Sean mencionadas también la dietil anilina y sus productos de condensación con formaldehído, los productos de adición de butirolactona con dioles, hidrazina y poliaminas, metilolfenoles y sus compuestos obtenidos por condensación de Mannich con aminas alifáticas. También son adecuadas las polihidantoinas solubles, que se pueden incorporar a través de sus grupos finales, además, los así llamados poliuretano-elastómeros almacenables
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

377248

- 20 -



- con grupos hidroxilo o urea o amino finales, las  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminas de alto peso molecular, tal y como se pueden obtener de p-nitrofenilisocianato y polioles de peso molecular más elevado y ulterior hidrogenación o de poliéterpolioles por reacción bajo presión con amoníaco en presencia de catalizadores de níquel. Las poliesteramidas que contienen grupos hidróxilo o los poliésteres del ácido maleico y fumárico con grupos hidroxilo, los monoalcoholes tales como el poliéster  $\beta$ -hidroxílico del ácido metacrílico, así como los poliésteres de los productos de adición de Diels-Alder del ácido maleico a hexaclorociclopentadieno, pueden ser asimismo de interés. También los ésteres del ácido antimónico, así como el éster del ácido fosfórico que contienen grupos hidroxilo, el borato y silicato con los cuales se pueden cargar las matrices. Asimismo se pueden emplear para la impregnación y carga de los materiales espumados los poliuretanos de alto peso molecular que muestran grupos uretano, urea, amida y amino terciarios o cuaternarios, así como también grupos carboxilo libre o grupos ácidos sulfónico, que se emplean en forma de dispersiones acuosas catiónicas o aniónicas. Sobre las matrices así cargadas actúan entonces los poliisocianatos arbitrarios, desarrollándose poliadiciones o polimerizaciones poliadicionales copuladas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Otra variante del procedimiento consiste, por ejemplo, en cargar en gran cantidad el material espumado con agua o compuestos disociadores de agua o los más distintos compuestos N-metilólicos, por ejemplo, de la urea, del N-metilolcaprolactama, los productos de adición de cloral a urea o a acetamida y caprolactama, asimismo con

377248<sup>21</sup> -



- compuestos N-metilólicos de melamina y diciandiamida, es decir, con compuestos metilólicos de compuestos aptos para la formación de aminoplásticos, pero también para la formación de fenoplásticos, así como también con ácido fórmico o ácidos policarboxílicos y anhídridos carboxílicos y en la segunda fase hacer reaccionar los más distintos poliisocianatos en la matriz con los compuestos, alcanzándose, por ejemplo, reacciones de impulsión de CO<sub>2</sub> y pudiéndose obtener además, mediante el desarrollo de condensaciones de formaldehído, unos materiales espumados semi-duros hasta duros de elevada resistencia a las llamas. Esta variante del procedimiento es especialmente adecuada para transformar materiales espumados de poliuretano de estructura de poros irregular en productos de células totalmente abiertas con una estructura de poros regular. En esta variante del procedimiento puede ser ventajoso emplear simultáneamente los más distintos compuestos inorgánicos que contienen agua de cristal, silicatos de sodio acuosolubles, aluminatos de sodio e hidróxidos de metal y óxidos y después, en una segunda fase, efectuar las reacciones de isocianato, ya que así se obtienen altos pesos de material de carga y además los materiales de carga se laminan y fijan en una forma excelente. Además también es posible cargar las matrices de material espumado de poliuretano con otros materiales de carga, tales como aluminosilicatos de la fórmula bruta  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2H_2O$ , con los más distintos ácidos silícicos, en caso dado en presencia de mono- o poliaminas cation-activas de cadena larga y desarrollar entonces la reacción de isocianato en la matriz. En esta forma de realizar el procedimiento se lo-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

377248



- gran además, incorporar por laminación los más distintos pigmentos de colorantes o metales finamente particulados, tales como Cu-Al, cinc, fósforo rojo o azufre, los mas distintos sulfuros metálicos y sulfatos metálicos en gran
5. des concentraciones, de manera que los materiales espumados estén totalmente libres de polvo y posean una distribución de poros totalmente igualada y unas aberturas de células extremadamente alta. También los más distintos polisiloxanos, que son asimismo donadores de agua, pueden
10. emplearse, en caso dado, en presencia de silantrioles, obteniéndose materiales espumados hidrofobados, de células abiertas.

- Según otra forma del procedimiento se cargan las matrices de material espumado con elevadas cantidades de
15. diol, por ejemplo, 1,4-butilenglicol ó 1,3-butandiol, 2,2--dimetilpropanediol-1,3 y esto con unas cantidades en peso tan elevadas, que existe una concentración OH en exceso y de hecho, por poliadición de diisocianato, no se habrían de formar productos de peso molecular más elevado. Median
20. te la influencia reguladora de la superficie interfase y debido al hecho de que la superficie límite de una lámina siempre cede en pequeñas dosis los participantes de reacción al isocianato penetrante, se obtienen, a pesar de es
25. to, con este modo del procedimiento unos poliuretanos de alto peso molecular que le dan al material espumado de célula abiertas una elevada resistencia a la rotura. Asimismo es posible empezar, en presencia de diol en exceso, por
30. la misma razón las polimerizaciones de isocianurato, ya que la cantidad de glicol en exceso siempre será cedida con retraso de la lámina y por lo tanto los poliuretanos

377248<sup>23</sup> -



formados que contienen grupos NCO de alto peso molecular, polimerizan rápidamente bajo la influencia de los fuertes catalizadores de la polimerización.

- Otra variante ventajosa del procedimiento consiste en el empleo simultaneo de alcoximetilisocianato, especialmente de metoximetilisocianato o de sus productos de adición con compuestos lineales de alto peso molecular conteniendo grupos hidroxilo ó grupos amino en las posiciones  $\alpha, \omega$ , que se pueden obtener según el procedimiento de la publicación de solicitud de patente alemana 1.244.410. También puede ser ventajoso el empleo simultaneo de aceites de isocianato de mostaza o acilisocianatos y sulfonil isocianatos.
- 5.
- 10.

- Otra variante del procedimiento consiste en la carga de las matrices con así llamados disociadores de alcohol, que se derivan del grupo de los productos de adición de cloral con mono- y, preferentemente, polioles, tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol, hexanodiol por adición de 2 moles de cloral. Estos productos de adición tienen una reactividad inferior que los polioles libres, de manera que se logran tiempos latentes considerablemente más altos en la mezcla de tales sistemas con poliisocianatos y se tiene tiempo suficiente para efectuar cargas con las mezclas previamente seleccionadas. Aquí se vuelve a liberar parcialmente el cloral durante la reacción que, sin embargo, se vuelve a ligar por la urea empleada simultáneamente. Según un principio similar se pueden cargar las matrices con aminas y poliaminas ocultas, tal como, por ejemplo, bis-cetiminas de dos moles de ciclohexanona y un mol de hexametildiamina o con sales, por ejemplo, de 2
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



377248

moles de ácido tricloroacético con 1 mol de etilendiamina, hexametilendiamina, isofocondiamina, m- y p-xililendiamina. También puede ser frecuentemente ventajoso cargar las matrices con las sales del ácido fórmico de las poliaminas antes mencionadas.

5.

Entre las distintas variantes del procedimiento, que entran en consideración según la presente invención, tienen especialmente preferencia la reacción de desarrollo rápido de los poliisocianatos consigo mismo en presencia

10.

de catalizadores, que también se puede copular con reacciones de poliadición. Un modo especial de realizar el procedimiento consiste en el empleo simultaneo de ésteres hidrox

15.

del ácido acrílico o del ácido metacrílico, por ejemplo el metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo y los ésteres hidrox del ácido maleico y fumárico solo o en presencia de otros monómeros de vinilo y formadores de radicales cuando las reacciones de telomerización o bien de injerto, dentro de la matriz, se han de realizar según el procedimiento de la patente belga 723.640. Aquí se pueden emplear asimismo

20.

también las soluciones de los más distintos polímeros sintéticos de alto peso molecular, tales como el caucho clorado o bien los polímeros y copolímeros de butadieno adecuados, solubles en las mezclas de isocianato, el cloruro de polivinilo, el caucho clorado y poliestireno, los aceites

25.

de polibuteno, los acetatos de celulosa y los acetobutiratos de celulosa, la nitrocelulosa, el policlorobutadieno y otros polímeros elevados, así como también el difenilo altamente clorado y el terfenilo.

30.

En la realización de la reacción especialmente preferente de los poliisocianatos consigo mismos se los pue-

377248



- den agregar a los poliisocianatos, o a sus mezclas, así mismo los más distintos materiales de carga, tales como silicatos, los más distintos tipos de ácido silícico, óxidos de aluminio, óxidos de estaño, trióxido de antimonio, dióxido de titanio, grafito y carbón grafitado, hollín, los más distintos pigmentos de colorantes orgánicos e inorgánicos, pigmentos de óxido de hierro, cromato de plomo, óxido de plomo, minio, actuando estos, en la mayoría de los casos, catalíticamente y acelerando las reacciones en desarrollo. Así mismo es posible agregar los más distintos polvos de metal a las mezclas de poliisocianatos o a sus soluciones, observándose entonces también una fuerte aceleración en el desarrollo de la reacción, así, por ejemplo, al emplear polvos de aluminio, cobre, cinc, magnesio, calcio, hierro, selenio y oxidulo de cobre. También se pueden emplear, en elevadas cantidades, los sulfatos o los cloruros de los metales mencionados, además, el fósforo rojo, los ácidos bóricos, los silicatos alcalinos, los ácidos polifosfóricos, los aluminatos alcalinos, el nitrato de bismuto básico, los heteropoliácidos del vanadio, tungsteno y molibdeno, las sales metálicas de los ácidos carboxílicos orgánicos, así como también los materiales de carga de origen orgánico, por ejemplo, las resinas de fenol-formaldehído finamente molturadas o los condensados de úrea-formaldehído, así como también los condensados de melamina-formaldehído altamente reticulados y los más distintos agentes protectores contra el envejecimiento y el ozono conocidos para los poliuretanos. Tales aditivos se fijan e incorporan especialmente bien en el transcurso de la reacción. También se pueden agregar silicatos con tamaño de aniones limitado e ilimitado, a los cuales se les
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



377248

pueden agregar los más distintos cationes, tales como Mg, Na, Al, Ca, Mg, Fe, con lo que los aniones de alto peso molecular, cargados negativamente, se pueden sujetar en buena distribución en los materiales espumados por los

5. iones de metal positivos. Asimismo se pueden emplear dióles de silano, siloxanos polimetílicos de peso molecular más elevado, y trióles de silano.

Otra variante del procedimiento consiste en la realización de poliadiciones de poliisocianato de desarrollo

10. hidrogenante bajo reticulación según el procedimiento de la patente belga 729.874. Aquí se cargan las matrices con poliisocianatos y, por ejemplo, cantidades equivalentes de compuestos nitro y mediante agentes de reducción se inicia la poliadición hidrogenante formándose poliúreas reticuladas de alto peso molecular y se obtienen materiales
15. espumados duros. Aquí se pueden emplear simultáneamente disociadores de isocianato de las más distintas clases, poliisocianatos que contienen grupos uretodiona o carbodiimida y sus derivados de uretonimina.

20. Una variante frecuentemente empleada para la aceleración de la reacción consiste en la combinación de fuertes catalizadores de polimerización con inhibidores, tales como, por ejemplo, cloruro de dimetilcarbamilo, cloruro de bencilo o cloruro de acetilo, para producir tiempos de latencia definidos antes de la iniciación de la
25. polimerización, con objeto de que la carga de la matriz se desarrolle sin perturbación alguna y la reacción se puede iniciar en un momento deseado.

30. Como catalizadores entran en consideración los en si ya conocidos, por ejemplo, las aminas terciarias, las



fosfinas, las arsénicas, las sales alcalinas de los fenoles, de las hexahidrotiazinas, los productos de condensación de fenoles, formaldehído y aminas secundarias, pudiéndose emplear, en caso deseado, simultáneamente co-catalizadores, por ejemplo, de la serie de los compuestos epoxi. Como catalizadores y formadores de radicales entran además en consideración el peróxido benzoílico, el hidroperoxido de butilo, el hidroperoxido de di-terc-butilo, el nitrilo del ácido  $\alpha, \alpha'$ -azodisobutírico.

5. A continuación se mencionan, para explicar el principio según la presente invención de la disposición ordenada en el espacio de los distintos sistemas de materias en los materiales espumados, bajo generación de nuevo espacio en forma de células, ulteriores reacciones que, mediante la selección de otros participantes en la reacción, se pueden variar en múltiples formas.

10. Como clases de reacción adecuadas, que se realizan según la presente invención en las superficies interfase de materiales espumados de poliuretano de células abiertas y que conducen a nuevas combinaciones de materiales espumados, sean mencionadas como ejemplos ulteriores reacciones de adición y poliadición que se desarrollan bajo formación de material sólido:

15. Poliadiciones de formaldehído gaseoso, de efecto hinchante, acroleína, isobutiraldehído, cloral en urea, tiourea, diciandiamida, melamina, poliuretanos, poliamidas, hexametildiamina de efecto hinchante, isofosforondiamina, m- y p-xililendiamina, fenol de efecto hinchante, polifenoles tales como bisfenol A, resorcina, pirocatequina, pirogalol, condensados solubles de urea- o bien fenolformaldehído, caprolactama, con quinona o naftoquinona. La poliadi-

377248



1977

377248

- ción de amoniaco, vapores de etilendiamina o hidrato de hidrazina a bis-cianatos del bisfenol A de efecto hinchante. La poliadición de acrilonitrilo gaseoso de efecto hinchante a trietilentetramina de efecto hinchante, los
5. condensados de anilina-formaldehido y fenol- o bien condensados de bisfenol-formaldehido. Las poliadiciones de metoximetilisocianato gaseoso de efecto hinchante al ácido adípico, ácido hexahidroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido graso de aceite de linaza de efecto hinchante,
10. aceite de ricino, la adición de cloral gaseoso a dimetilfosfito de efecto hinchante, dietilfosfito o ácido fosforoso, la poliadición de formaldehido gaseoso de efecto hinchante, cloral, acroleina a ciclohexanona (de efecto hinchante), ciclopentanona, acetona, metil-isobutilcetona
15. y a las bis-cetiminas de efecto hinchante de las cetonas antes mencionadas con hexametilendiamina, m- y p-xililendiamina, isofofondiamina. La adición y poliadición de ceteno a condensados de anilina-formaldehido, a poliuretanos, poliéster-amidas, alcohol polivinílico, celulosa y
20. fécula.

- Según la presente invención se da preferencia a las adiciones de los monoisocianatos y poliisocianatos con amoniaco gaseoso, las poliadiciones de poliepóxidos, obtenidos de bisfenol A y epiclorhidrina con amoniaco gaseoso
25. y/o vapores de etilendiamina y/o dietilentriamina, además, las polireacciones de cianuratos y policianuratos, en caso dado en presencia de monómeros de vinilo polimerizables con amoniaco gaseoso, vapores de etilendiamina o trietilentetramina. También ventajosas, en el sentido de la invención,
30. son las reacciones de poliadición de poliaminas y po

377248<sup>29</sup> -

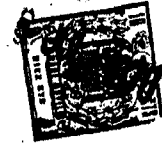


- licimidoaminas con acrilonitrilo gaseoso y/o formaldehído, las reacciones de poliadición de ácidos policarboxílicos con metoximetilisocianato gaseoso, la adición de cloral gaseoso a dimetil- o dietilfosfito, así como la adición
5. de urea, tiourea, dicianodiamida, melamina, anilina, 4,4'-diaminodifenilmetano, hexametilendiamina, isoformidiamina y/o xililendiamina, fenol, bisfenol A, resorcina, pirocatequina, pirogalol, ciclohexanona con formaldehído gaseoso, cloral o acroleína.
10. Como clases de reacción adecuadas, de la química de la polimerización de compuestos heterocíclicos saturados, sean mencionadas, como ejemplo, las polimerizaciones y copolimerizaciones iónicamente catalizadas, de desarrollo bajo formación de material sólido, de los óxi-
15. dos cíclicos de efecto hinchante, ésteres y acetales, tales como el óxido etilénico, sulfuro etilénico, óxido propilénico, epiclorhidrina, fenilglicidiléter, de diepóxidos de bisfenol A y epiclorhidrina, de tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 1,3,6-trioxa-ciclooctano, propiolactona, carbonato de etileno, carbonato de 2,2-dimetil-propileno, octametil-tetrasiloxano.
20. Como clases de reacción adecuadas de la polimerización, copolimerización, polimerización de injerto y copolimerización de injerto de compuesto etilénicamente in-
25. saturados y sus mezclas, en presencia de catalizadores radicales iónicos, irradiación rica en energía o calor, sean mencionadas las polimerizaciones de desarrollo bajo formación de material sólido de monómeros de efecto fuértemente hinchante tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinili-
- 30.

377248 - 30 -



- deno, acrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, las copolimerizaciones de los compuestos antes mencionados, por ejemplo, de estireno-acrilonitrilo, estireno-acrilato de butilo, estireno-maleinato o semiéster del ácido maleico, estireno-anhídrido maleico, estireno y poliéster del ácido maleico ó fumárico, 2-clorobutadieno, butadieno, isopreno, acroleina, estireno-ácidos maleinamídicos tal como, por ejemplo, de 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de n-butilamina o bien n-dibutilamina. Además, las copolimerizaciones de estireno-metacrilato de glicídilo, estireno-metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo, estireno-isocianatoetilmetacrilato, las copolimerizaciones de ciclopentadieno, butadieno, dicitlopentadieno con dióxido de azufre o cloruros de azufre y las reacciones de injerto de los polímeros antes mencionados con monómeros de vinilo tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, butadieno, 2-clorobutadieno. Además sean mencionadas las polimerizaciones bajo formación de sales polímeras del ácido acrílico, ácido metacrílico, maleinatos, semiésteres del ácido maleico, o los ácidos maléicos con amoniaco gaseoso de efecto hinchante, dimetilamina, vapores de etilendiamina.
5.                    Según la presente invención son por lo tanto preferentes las reacciones de polimerización de compuestos olefínicamente insaturados en presencia de óxido de propileno gaseoso, cloruro de vinilo, acrilonitrilo o dióxido de azufre.
10.                   Tienen preferencia las polimerizaciones de óxido
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, sulfuro etilénico, fenilglicidiléter, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, carbonato de glicol, propilactona, en presencia de óxido de etileno gaseoso, óxido de propileno,
5. no, polimerizaciones de caprolactama en presencia de vapores de caprolactama e isocianato de metoximetilo gaseoso como co-catalizador, polimerizaciones de ciclopentadieno, dicitlopentadieno, ciclopenteno, butadieno, etileno con dióxido sulfúrico gaseoso, polimerizaciones de
10. estireno, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, acetato de vinilo, metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo, semi-, di- o poliésteres del ácido maleico y fumárico, metacrilato de glicidilo en presencia de dióxido de azufre gaseoso, cloruro de vinilo, formaldehido o ácido fórmico,
15. polimerizaciones y poliadiciones de estireno, ácido maleico y anhídrido fumárico, sus ésteres o poliésteres con isocianatoetilmetaacrilato y amoniaco gaseoso y/o etilendiamina, polimerizaciones del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, semiéster del ácido maleico con
20. estireno en presencia de dióxido de azufre gaseoso,

- Según la presente invención también es preferente que como reacción de polimerización se polimerice formaldehido y/o compuesto suministrador de formaldehido y/o tioformaldehido y/o trioxano, en caso dado en presencia
25. de acetales cíclicos, éteres cíclicos o tioéteres, carbonatos cíclicos, monómeros de vinilo o tricloro- o trifluor acetaldehido, en caso dado en presencia de catalizadores de polimerización.

- Con la velocidad de polimerización extraordinaria
30. mente elevada de formaldehido, tioformaldehido, o bien

200-072



377248 - 32 -

- trioxano, era de suponer que los polímeros o bien copolímeros del formaldehído se alojarían en forma compacta en las células de los materiales espumados. Como ya es sabido que los polioximetilenos tienen mala adhesión sobre los sustratos de cualquier clase era de esperar, además, que los polimetilenos sólo se polimerizarían en forma suelta, fácilmente retirable, pulverulenta, sin ninguna adhesión especial en los materiales espumados. Sorprendentemente esto no es el caso, sino que más bien se obtienen materiales espumados homogéneos. También es sorprendente la elevada estabilidad de los polioximetilenos copolimerizados en forma celular en las matrices de material espumado de poliuretano que llevan grupos NH. En los productos del procedimiento se ha de contar por lo tanto con una elevada proporción de polioximetilenos estabilizados en los grupos finales que se forman por reacciones de propagación, es decir, reacciones de ruptura de cadena con lugares activos, por ejemplo, de la matriz de material espumado de poliuretano. Según el procedimiento de la presente invención no solo se logran por ejemplo mezclas, sino también modificaciones químicas en el material espumado de partida.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- Una forma de ejecución industrialmente preferida de esta variante del procedimiento de la presente invención se desarrolla haciendo reaccionar un capor de formaldehído altamente purificado, anhidro, o conteniendo hasta un 5 % en peso de agua, con una banda de material espumado en descanso o deslizándose a través de una atmósfera de gas de formaldehído, a presión inferior, normal o superior. Si bien en principio no es necesario activar
- 25.
  - 30.



377248

préviamente la matriz de material espumoso preseleccionada para la polimerización de formaldehído, he demostrado en la realización industrial del procedimiento, en la que se busca un elevado rendimiento en volumen/tiempo y breves tiempos de permanencia, ser útil someter los materiales espumados empleados como matriz a un tratamiento previo con catalizadores de polimerización de formaldehído, tioformaldehído o bien trioxano.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Fundamentalmente entran para esto en consideración todos los catalizadores de polimerización de formaldehído conocidos, siendo mencionados como ejemplos solamente algunos de ellos: el ácido fórmico, que está presente en pequeñas cantidades en cualquier gas de formaldehído o vapor de trioxano (0,3 hasta 0,005 moles %),  $BF_3$ , los productos de adición de  $BF_3$ , las distintas sales de oxonio, los fluorboratos diazónicos, los haluros metálicos, las más distintas aminas terciarias, amidinas, guanidinas y, en general, los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, las hexahidrotriazinas, las sales amónicas cuaternarias, fosfónicas y sulfónicas, las fosfinas, las arsinas, las estibinas, los derivados de los fosfatos y el ácido polifosfórico, el ácido pirofosfórico, los hidruros metálicos, los carbonilos metálicos y los compuestos orgánicos metálicos de todas clases, tales como los compuestos de metal alcalino, los compuestos de Grignard, los alcoholatos y mercaptidos, las tris-amidas del ácido bórico, el cloruro del yoduro fenílico, las úreas alquil-sustituidas y las tióúreas, los compuestos N-metilólicos de úreas, de amidas de ácidos, sus éteres y tioéteres, el disulfuro tetrametilurámico y el azufre coloidal monoclinico.

377248<sup>34</sup> -



También se pueden utilizar los sistemas Redox, por ejemplo, a base de peróxido dibenzoílico y las más distintas aminas terciarias. Para la activación previa de los materiales espumados se pueden emplear el

5. aluminio activado o el óxido de aluminio, las más distintas sales del cobre, cinc, cadmio y magnesio, los silicatos sódicos y los cianuros.

Si bien todos los catalizadores mencionados son el principio adecuados para la realización del procedimiento de la presente invención, es, sin embargo, de mayor economía y sencillez hacer uso de los catalizadores de la polimerización de la clase de los compuestos del estaño (II) y del estaño (IV). Estos catalizadores polimerizan también los formaldehidos impurificados y acuosos a polioximetilenos cristalinos, de peso molecular muy alto, ya que la polimerización de formaldehido catalizada con Sn-II se basa en un mecanismo de polimerización distinto.

10.

15.

Las sales del estaño-(II) de los ácidos carboxílicos o el dibutildilaurato de estaño-(IV), en caso dado con otros catalizadores de isocianato en si conocidos, tienen por lo tanto según la presente invención, una especial preferencia como catalizadores de polimerización.

20.

La realización del procedimiento según la presente invención con compuestos de estaño-(II) o estaño-(IV), tales como el dibutildilaurato de estaño o los mercaptidos del estaño bivalente, así como las mezclas 1:1 ó los compuestos de adición de estos catalizadores, tal y como se describen en las patentes alemanas 1.166.474, 1.166.475, 1.172.851, 1.173.650, 1.173.651, 1.174.985, 1.176.859 y

25.

30.

1.174.986, sin embargo no se efectúa solamente debido a

377248<sup>- 35 -</sup>



- las ventajas mencionadas que ofrecen estos catalizadores. Los compuestos de estaño-(II) y estaño-(IV), así como también un gran número de aminas terciarias y poliaminas, tienen, como es sabido, un papel muy importante en la fabricación de los materiales espumados de poliuretano como aceleradores, especialmente en la espumación con poliisocianatos de los polioles, que contienen grupos poliéter. Por lo tanto, ya durante el proceso de espumación mismo se aumenta el número de los gérmenes de polimerización de formaldehído en las superficies límite de las células en el material espumado de poliuretano terminado, de manera que frecuentemente solo es necesario una reducida reactivización para realizar con más facilidad el procedimiento de la presente invención.
5. De esta manera no solo se aumenta el rendimiento espacio/tiempo en la ulterior polimerización de aldehído, sino que más bien se obtienen materiales espumados de constitución más igualada con casi un 100 % de poros abiertos. Las matrices preferentes para la realización del procedimiento de la presente invención ya representan, por lo tanto materiales espumados de poliuretano y/o poliúrea y/o poliisocianurato, preferentemente aquellas que han sido obtenidas bajo empleo de compuestos de estaño-(II), compuestos de estaño-(IV) y, en caso dado, otros catalizadores de isocianato en sí conocidos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Como producto de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración el formaldehído, y/o los compuestos suministradores de formaldehído, y/o el tioformaldehído, y/o el trioxano, en caso dado, en presencia de acetales cíclicos, éteres cíclicos

30.

377248<sup>36</sup> -



- o tioéteres, carbonatos cíclicos, monómeros de vinilo o tricloro o trifluoro acetaldehído. Como compuestos suministradores de formaldehído sean mencionados los semiacetales del formaldehído de compuestos mono- o polihidroxílicos, por ejemplo, los semiacetales del formaldehído, de metanol, ciclohexanol, etilenglicol, butandiol-(1, 4). Como compuesto suministrador de formaldehído entran también en consideración el  $\alpha$ -polioximetileno y el paraformaldehído. Preferentemente se emplean según la presente invención el formaldehído altamente purificado o los gases de formaldehído con contenidos en agua hasta un 5 %.
5. Siempre que se trabaja con matrices activadas previamente con estaño-(II) pueden contener los gases de  $\text{CH}_2\text{O}$  hasta un 6 % de agua.
10. Si bien el empleo de formaldehído relativamente anhidro es frecuentemente ventajoso en la realización del procedimiento de la presente invención, también es sin embargo posible su realización con cantidades relativamente grandes de agua. Así se puede realizar el procedimiento también en solución de formaldehído de alto porcentaje, por ejemplo, a 70 hasta 85°C suspendiéndose paraformaldehído finamente molturado ó polioximetilenos de alto peso molecular, así como también copolímeros de trioxano en proporciones de un 10 hasta un 50 %. Los materiales espumados se hacen reaccionar durante algunas horas en esta mezcla y a continuación se liberan, con agua o con alcoholes, del formaldehído monómero. También los tiometilenos polímeros, es decir, los polímeros del tioformaldehído, se pueden emplear para la modificación del material espumado alimentándose, en baños acuosos altamente concentrados de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



377248<sup>37</sup> -

formalina, anhídrido sulfuroso, sulfuro amónico, sulfuro de hidrógeno o sulfuros alcalinos, en caso dado con paraformaldehído suspendido.

- Siempre que se desee trabajar con gas de formaldehído anhidro o relativamente anhidro se preparará, y en caso dado se limpiará, el gas de formaldehído según las indicaciones en las patentes alemanas 1.183.896, 1.037.705, 1.128.139, 1.140.921, 1.167.807, 1.172.850, 1.172.851, 1.166.474, 1.166.475 y 1.174.985.
5. Una forma de ejecución ventajosamente seleccionada del procedimiento de la presente invención parte de materiales espumados blandos, de células relativamente abiertas, preferentemente de bandas de material espumado sin-fin con un ancho de uno hasta 3 metros y un espesor de 0,5 hasta 10 cm. Estas bandas se pasan en forma continua a través de un baño de activación que contiene disuelto el catalizador de polimerización de formaldehído en un disolvente inerte orgánico, tal como tolueno, benceno, ciclohexano, cloruro metilénico. El baño de activación puede contener adicionalmente pequeñas cantidades de mono- y poliisocianatos, especialmente de aquellos poliisocianatos, que han adquirido importancia como componentes para lacas, tales como, por ejemplo, tris-(isocianatohexil)-biuret, poliisocianatos conteniendo grupos de biuret de isoforondiisocianato, m- y p-xililendiisocianato, 1-metilbenceno-2,4-diisocianato o sus productos de adición (= 3 moles) con un mol de trioles de bajo peso molecular, tal como trimetilolpropano. Esta banda de material espumado de poliuretano pasa, después de exprimirla ligeramente, a continuación a través de un recinto de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



377248<sup>38</sup> -

- reacción en el que se alimenta en forma continua gas de formaldehído ámpliamente anhidro. El tiempo de permanencia puede ascender hasta unos 80 minutos. Después abandona la banda el recinto de reacción y en una zona de ventilación, libre de formaldehído, se libera, por ejemplo, mediante soplado con aire, nitrógeno o dióxido de carbono, del formaldehído gaseoso y, si se desea, en una segunda etapa del procedimiento, se somete a los efectos de ceteno, anhídrido acético, metanol, ortoésteres del ácido fórmico u otros agentes de alquilación, que, en caso dado, se utilizan en la fase vapor. En caso deseado se puede realizar con los polisocianatos conocidos o poliepóxidos conocidos una confección o bien un sobrelacado o impregnación con ayuda de agentes de recubrimiento o bien de lacado que secan al aire o dispersiones de poliuretano acuosas, catiónicas o aniónicas, conocidas, en los productos del presente procedimiento.
5. ventilación, libre de formaldehído, se libera, por ejemplo, mediante soplado con aire, nitrógeno o dióxido de carbono, del formaldehído gaseoso y, si se desea, en una segunda etapa del procedimiento, se somete a los efectos de ceteno, anhídrido acético, metanol, ortoésteres del ácido fórmico u otros agentes de alquilación, que, en caso dado, se utilizan en la fase vapor. En caso deseado se puede realizar con los polisocianatos conocidos o poliepóxidos conocidos una confección o bien un sobrelacado o impregnación con ayuda de agentes de recubrimiento o bien de lacado que secan al aire o dispersiones de poliuretano acuosas, catiónicas o aniónicas, conocidas, en los productos del presente procedimiento.
10. En caso deseado se pueden activar los materiales espumados, por ejemplo, aquellos que ya se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polioximetileno, nuevamente con catalizadores de polimerización de formaldehído adecuados y nuevamente hacerlos reaccionar según la presente invención, con lo que se pueden obtener materiales espumados con hasta un 95 % en peso de polioximetileno. También es posible transformar partículas de matriz del diámetro de 3 hasta 20 mm, en un lecho fluidificado, por gasificación con formaldehído, en partículas de material espumado de células abiertas con un diámetro de 4 hasta 60 mm y un contenido superior a un 90 % en peso de polioximetileno.
15. En caso deseado se pueden activar los materiales espumados, por ejemplo, aquellos que ya se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polioximetileno, nuevamente con catalizadores de polimerización de formaldehído adecuados y nuevamente hacerlos reaccionar según la presente invención, con lo que se pueden obtener materiales espumados con hasta un 95 % en peso de polioximetileno. También es posible transformar partículas de matriz del diámetro de 3 hasta 20 mm, en un lecho fluidificado, por gasificación con formaldehído, en partículas de material espumado de células abiertas con un diámetro de 4 hasta 60 mm y un contenido superior a un 90 % en peso de polioximetileno.

20. En caso deseado se pueden activar los materiales espumados, por ejemplo, aquellos que ya se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polioximetileno, nuevamente con catalizadores de polimerización de formaldehído adecuados y nuevamente hacerlos reaccionar según la presente invención, con lo que se pueden obtener materiales espumados con hasta un 95 % en peso de polioximetileno. También es posible transformar partículas de matriz del diámetro de 3 hasta 20 mm, en un lecho fluidificado, por gasificación con formaldehído, en partículas de material espumado de células abiertas con un diámetro de 4 hasta 60 mm y un contenido superior a un 90 % en peso de polioximetileno.
25. En caso deseado se pueden activar los materiales espumados, por ejemplo, aquellos que ya se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polioximetileno, nuevamente con catalizadores de polimerización de formaldehído adecuados y nuevamente hacerlos reaccionar según la presente invención, con lo que se pueden obtener materiales espumados con hasta un 95 % en peso de polioximetileno. También es posible transformar partículas de matriz del diámetro de 3 hasta 20 mm, en un lecho fluidificado, por gasificación con formaldehído, en partículas de material espumado de células abiertas con un diámetro de 4 hasta 60 mm y un contenido superior a un 90 % en peso de polioximetileno.
30. En caso deseado se pueden activar los materiales espumados, por ejemplo, aquellos que ya se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polioximetileno, nuevamente con catalizadores de polimerización de formaldehído adecuados y nuevamente hacerlos reaccionar según la presente invención, con lo que se pueden obtener materiales espumados con hasta un 95 % en peso de polioximetileno. También es posible transformar partículas de matriz del diámetro de 3 hasta 20 mm, en un lecho fluidificado, por gasificación con formaldehído, en partículas de material espumado de células abiertas con un diámetro de 4 hasta 60 mm y un contenido superior a un 90 % en peso de polioximetileno.



# 377248

Para reducir la inflamabilidad se pueden tratar los productos del procedimiento con agentes antiinflamatorios conocidos, antes o después de realizar la reacción.

5. Otras formas de ejecución convenientes del modo discontinuo de realizar el procedimiento se explican con más detalle en los ejemplos.

10. El procedimiento de la presente invención ofrece, sin embargo, también la ventaja de efectuar la espumación en molde, en caso deseado bajo presión, llenando en forma suelta, por ejemplo, un molde cilíndrico con un material espumado blando de poliuretano. Mediante soplado de gas, por ejemplo, formaldehído gaseoso, que se alimenta desde un aparato de descomposición de paraformaldehído, se efectúa entonces la formación del material espumado que, por la dilatación en tres dimensiones, crece en forma continua. Después de haberse polimerizado aproximadamente un 50 % en peso de polioximetileno en la matriz se ha llenado el molde totalmente bajo tensión, teniendo el nuevo material espumado una excelente adhesión y siendo en su resistencia o tenacidad superior al material espumado de poliuretano empleado inicialmente. De esta manera se pueden fabricar piezas moldeadas y elementos de construcción que, como materiales espumados, tienen una sorprendente tenacidad, estabilidad de forma y resistencia a la flexión bajo calor.
- 20.
- 25.

30. El polioximetileno termoplástico tiene, como es sabido, un elevado peso específico de aproximadamente  $1,44 \text{ g/cm}^3$ . En la realización del procedimiento de la presente invención y con un aprovechamiento óptimo de la

377248 - 40 -



- función de la matriz de materiales espumados de poliuretano y/o poliisocianurato se logran, por ejemplo, fabricar materiales espumados blandos de poliuretano con aproximadamente un 6 hasta un 10 % en peso de polioximetileno espumado en donde el polioximetileno, a base de mediciones efectuadas, se encuentra con un peso específico de solamente 0,03 g/cm<sup>3</sup>. Transformando, según el nuevo procedimiento, los materiales espumados blandos en materiales espumados semiduros de alta resistencia polimerizando, copolimerizando o copolimerizando en injerto por ejemplo un 30 % en peso hasta un 40 % en peso de polioximetileno, se espuma el polioximetileno con un peso específico promedio de aproximadamente 0,05. Aumentando las cantidades de polioximetileno, bajo obtención de un material espumado que ahora se compone ampliamente solo de polioximetileno, lográndose aquí sin mas composiciones de un 85 hasta un 90 % en peso de polioximetileno, entonces posee el polioximetileno un peso específico promedio de 0,07 hasta 0,08 g/cm<sup>3</sup>, siendo un material espumado de estos casi totalmente de células abiertas, es decir, que el peso específico del polioximetileno, espumado, se ha reducido a la 18ª parte. Es sorprendente, en especial, la estabilidad al almacenamiento en la tierra y a la putrefacción de los productos del presente procedimiento.
5. Una variante del procedimiento de la presente invención, empleada con ventaja, consiste, además, en efectuar durante la polimerización de aldehído simultáneamente una estabilización de los grupos finales de los polioximetilenos para transformar los grupos finales de semiacetal en acetatos, éteres, etc. Son éstas etapas del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- procedimiento, que se pueden realizar en forma conocida al mismo tiempo o a continuación del procedimiento de la presente invención, para introducir grupos finales mas estables al calor en las cadenas de polioximetileno. Es-
5. to se realiza, por ejemplo, mediante un tratamiento ulterior con metanol, ortoformatos, con ceteno, anhídrido acético en presencia de aminas terciarias o acetato de sodio o potasio como catalizador, por ulteriores reacciones con monoisocianatos, tales como el fenilisocianato,
10. metilisocianato, metoximetilisocianato, pudiéndose efectuar estas reacciones también en presencia de estabilizadores de polioximetileno y antioxidantes. Además se pueden modificar ulteriormente los nuevos productos del presente procedimiento mediante una reacción de injerto ulterior con monómeros de vinilo adecuados, bien sea en
15. estado hinchado, en presencia de agua, en disolventes orgánicos, así como también en fase gaseosa. Si el procedimiento según la presente invención se efectúa con trioxano en presencia de pequeñas cantidades de 1,3-dioxolano, óxido de etileno, óxido de propileno o compuestos
20. de vinilo monómeros adecuados, con ayuda de ácidos de Lewis como catalizadores, entonces se forman copolímeros y polímeros de injerto que en la disociación térmica se disocian hasta que en los dos extremos de la molécula del
25. polímero se encuentra una unidad de comonomero.

- La estabilidad, por ejemplo de un material espumado conteniendo polioximetileno, se aumenta mediante estabilizadores tales como fenoles, aminas aromáticas, carboxilamidas, sulfonamidas, hidrazinas, semicarbazidas,
30. hidrazonas, úreas, tióúreas, derivados de amidina, com-

377248<sup>42</sup> -



5. puestos metilólicos de la melamina y dicianodiamida, derivados de hexahidrotiazina, tal y como se emplean generalmente para la estabilización de polioximetilendiacetatos termoplásticamente elaborables, dimetiléteres o copolímeros del trioxano con acetales cíclicos, éteres cíclicos, heterociclos sulfonílicos.

10. Como ulteriores clases de reacción adecuadas de la serie de las reacciones de condensación y policondensación, así como reacciones de adición y policondensación, que según la presente invención se realizarán en las interfases de materiales espumados de poliuretanos en forma de células, sean mencionadas, como ejemplo, las siguientes condensaciones y policondensaciones que se desarrollan bajo formación de materia sólida.

15. La condensación de cloruro cianúrico, de tri- y tetracloropirimidina con amoniaco de efecto hinchante, metilamina y etilamina, las reacciones de anhídridos policarboxílicos, sus haluros o ésteres con amoniaco gaseoso y vapores de etilendiamina de efecto hinchante, la
20. policondensación de dicloruro de fosforonitrilo con amoniaco o vapores de etilendiamina, la reacción de fosgeno con hexametilendiamina de efecto hinchante, tetrametilendiamina, isoforondiamina, m- y p-xililendiamina y 4,4'-diaminodifenilmetano, con toluilendiaminas, la reacción
25. de ésteres del ácido bis-cloroformiato de butanodiol, hexanodiol y de bisfenol A con amoniaco gaseoso, hidrato de hidrazina nebulizado, etilendiamina y N,N-dimetilhidrazina, la reacción de bisfenol A en presencia de álcalis acuosos con fosgeno gaseoso, la reacción de dicloruro
30. adípico, cloruro isoftálico, cloruro n-hexan-1,6-bis-sul

377248

- 43 -



- fónico y cloruro benecno-1,3-sulfónico con amoniaco hin-  
chador gaseoso, hidrazina y nieblas de hexametildiami-  
na, además, las reacciones de 4,4-diaminodifenilmetano  
y condensados de anilinaformaldehido conteniendo grupos  
amino de peso molecular más elevado con gases nitrosos o  
5. etilnitrilo bajo formación de una sal de diazonio y ul-  
teriores reacciones de copulación, reacciones de cloruro  
N,N-biscarbámico de efecto hinchante de la heximetilen-  
diamina, de la toluidendiamina y de la piperazina, de  
10. la N,N-diisopropilhexametildiamina con amoniaco, eti-  
lendiamina y nieblas de hexametildiamina, la policon-  
densación de bis-cetimas de efecto hinchante de ciclo-  
hexanona y hexametildiamina, isoforondiamina, m- y p-  
xililendiamina con fosgeno gaseoso, la condensación de  
15. p-clorometilfenilisocianato de efecto hinchante con va-  
pores de cloruro benílico en presencia de cloruro de  
hierro-(III), la condensación de cloruro de fósforo, tri-  
cloruro de fósforo y pentacloruro de antimonio con amo-  
niaco gaseoso de efecto hinchante, vapores de etilendiami-  
na y hexametildiamina. Las poliadiciones y policonden-  
20. saciones, de curso paralelo, de formaldehido gaseoso de  
efecto hinchante, cloral, acroleina, isobutiraldehido o  
acetona con urea, tiourea, dicianodiamida, melamina y sus  
derivados parcialmente metilolados y metoximetilados, con  
25. poliamidas, uretanos y poliuretanos, adipodiamida y hidra-  
zodicarbonamida, con hexametildiamina, m- y p-xililen-  
diamina, isoforondiamina y tetraetilenpentamina, con fe-  
nol, bisfenol A, pirocatequina, resorcina, pirogalol, 4,4'-  
-diaminodifenilmetano, anilina, toluidendiaminas, benzo-  
30. quinona, naftoquinona y aminoantraquinonas.

377248<sup>44</sup> -



- Según la presente invención son, por lo tanto, preferentes las condensaciones de cloruro cianúrico con amoniaco gaseoso, metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina y dietilamina, las reacciones de ésteres del ácido bis-cloroformiato, anhídridos del ácido policarboxílico, cloruros de ácidos y/o ésteres con amoniaco gaseoso y/o etilendiamina, la policondensación de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano en presencia de agentes aceptores de ácido con fosgeno gaseoso.
- 5.
10. Como reacciones adecuadas de la serie de las condensaciones de desarrollo reticulador, que según la presente invención se efectúan en las interfaces de materiales espumados de células abiertas, preferentemente materiales espumados de poliuretano, sean mencionadas como ejemplo las condensaciones de desarrollo bajo formación de materia sólida.
- 15.
20. La precipitación reticulante con formaldehido gaseoso de polímeros o copolímeros, que contienen grupos de OH, SH, COOH, urea, uretano o amida o bien grupos amino, tales como, por ejemplo, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, soluciones de poliamida y dispersiones de poliamida, poliuretanos de alto peso molecular y poliuretanos de alto peso molecular conteniendo grupos aniónicos y catiónicos, la coagulación de dispersiones de poliuretano aniónico o catiónico con formaldehido gaseoso, de latices de vinilacetato de cloruro de vinilo conteniendo grupos OH, latices de estireno-butadieno, de latices de policlorobutadieno, de latices de acrilonitriloestireno-butadieno conteniendo grupos OH, de latices
- 25.
30. de estireno-butadieno-acrilato de butilo-metacrilamida



377248

tilolmetiléter conteniendo grupos amida, además la ciclización y reticulación ciclizante de látices del caucho natural con fosgeno gaseoso, así como también las reacciones de reticulación de desarrollo coagulador de polímeros sintéticos elevados con enlaces dobles, por ejemplo, los polímeros del butadieno, isopreno con cloruros del azufre, dióxido de azufre y nieblas de p-clorosulfenilisocianato.

5.

Según la presente invención son, por lo tanto, preferentes las condensaciones de soluciones o látices de polímeros que contienen grupos hidroxilo, COOH, amino, amida, uretano, urea, copolímeros, copolímeros de injerto y productos de poliadición con formaldehído gaseoso y/o metoximetilisocianato.

10.

Según la presente invención también es preferente que, como reacciones de condensación, se hagan reaccionar compuestos carbonílicos con compuestos de nitrógeno aptos para la formación de aminoplásticos.

15.

Como material de partida para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los compuestos de carbonilo arbitrarios, es decir, aldehídos arbitrarios o cetonas, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, ciclohexanaldehído, benzaldehído, 4-metilbenzaldehído, tereftaldialdehído, acetona, dietilcetona, ciclohexanona y benzofenona.

20.

Se da preferencia al formaldehído en solución acuosa, al formaldehído monómero gaseoso, sus semiacetales con alcoholes mono- o polifuncionales tales como metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, dietilenglicol, acetaldehído, cloroacetaldehído, cloral, isobutiroaldehído, n-butiroaldehído, acroleína, metacroleína, crotonalde

25.

30.

377248<sup>46</sup> -



hido, glioxal o cetonas, tales como la acetona, metilacetona, butilcetona y ciclohexanona, en caso dado, en mezcla con formaldehido.

5. Compuestos de partida para el procedimiento de la presente invención son, además, los compuestos de nitrógeno arbitrarios, capacitados para la formación de aminoplásticos, preferentemente urea, tiourea, metilendiurea, isobutilidendiurea, biuret, dicianodiamida y melamina y/o sus compuestos metilólicos y/o sus metilol-C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>-alquil-éteres.
- 10.

- Compuestos de nitrógeno capacitados para la formación de aminoplásticos, especialmente preferentes, son las  $\alpha, \omega$ -diúreas, y/o sus compuestos N-metilólicos, y/o N-metilolalquiléteres, y/o  $\alpha, \omega$ -bis-alcóximetiluretanos que entre los grupos funcionales en las posiciones  $\alpha, \omega$  muestran restos de poliéter, politioéter, poliactal, poliéster, poliesteramida o policarbonato del peso molecular medio de 400 hasta 10.000 y, en caso dado, adicionalmente grupos uretano o grupos urea sustituidos. Estos
15. compuestos de nitrógeno de alto peso molecular pueden hacerse reaccionar en caso dado junto con compuestos de urea o también con los compuestos de nitrógeno de bajo peso molecular ya mencionados. Tienen preferencia especial, como compuestos de nitrógeno de alto peso molecular, especialmente capacitados para la formación de aminoplásticos,
20. los compuestos solubles o dispersables en agua, por ejemplo los compuestos que entre los grupos funcionales en las posiciones  $\alpha, \omega$  llevan restos de óxido de polietileno o restos de copolímeros del óxido de etileno con óxido de propileno o bien tetrahidrofurano o de poliacetales acuo
- 25.
- 30.



solubles, obtenidos de di-, tri- o tetraetilenglicol y formaldehído.

5.  $\alpha, \omega$ -diúreas, capaces para la formación de amino plásticos, preferentes, según la presente invención, son los productos de reacción de 1 mol de un poliéter que muestra grupos isocianato, que se obtuvo de óxido de etileno y/o óxido de propileno, y/o tetrahidrofurano, con 2 moles de amoníaco. También tienen preferencia como productos de partida los  $\alpha, \omega$ -bis-alcoximetiluretanos, que
10. son los productos de reacción de un mol de un polietilenglicol, y/o de un poliéster etilenglicólico del ácido  $\alpha, \omega$ -dihidroxiadípico, y/o de un  $\alpha, \omega$ -politetrametilenglicol con dos moles de metoximetilisocianato.
15. Los compuestos de nitrógeno de alto peso molecular capaces para la formación de aminoplásticos, se pueden emplear para la realización del procedimiento según la presente invención ventajosamente en una cantidad de un 5 % en peso hasta un 400 % en peso, referido a la matriz. Si
20. los compuestos de nitrógeno de alto peso molecular, respectivos capaces de formar aminoplásticos se emplean, por ejemplo, en presencia de formaldehído, sin compuestos adicionales de bajo peso molecular capaces para la formación de aminoplásticos, para la realización de las reacciones interfase, entonces se obtienen materiales espumados de
25. células abiertas con una elasticidad máxima, con curvas de dureza recalcada similar a la goma natural, pudiéndose obtener, según la selección de los compuestos nitrogenados de alto peso molecular, capaces para la formación de aminoplásticos, unos materiales espumados elásticos, total-
30. mente hidrófobos, por ejemplo, mediante el empleo de meto-

377248<sup>48</sup> -



- ximetiluretanos de hexanodiolpoliéteres correspondientes, o materiales espumados totalmente hidrófilos con fuerte capacidad de retención de agua, por ejemplo, por el empleo de  $\alpha, \omega$ -diúreas de óxidos de polietileno de alto peso molecular.
5. Una forma de ejecución, técnicamente preferente, del procedimiento de la presente invención se desarrolla, por ejemplo, cargando unos cuerpos moldeados de poliuretano celular, que se deslizan en forma continua sobre una cinta de transporte, o bandas de material espumado de poliuretano sin-fin, de 2 hasta 3 m de ancho y 10 hasta 20 cm de altura, en un recinto de carga adecuado, con soluciones recién preparadas de formaldehído y urea en proporción molar 1:1, 2:1 ó 1,5:1, en caso dado en presencia de catalizadores de condensación usuales, en forma continua con ayuda de un dispositivo de cilindros que prensa el material espumado y que se puede destensar en la solución, poniéndose, mediante exprimido o rascado, en un segundo dispositivo de cilindros la matriz de material espumado con el contenido de reactivos deseado. Desde el momento de la carga se inicia aquí priméramente la formación progresiva de N-metilolurea o la formación de N,N'-dimetilurea, difundándose el formaldehído libre y los compuestos de N-metilol de bajo peso molecular en forma óptima en las paredes de las láminas y en el interior de las superficies de interfase. En una zona de reacción independiente se efectúa ahora la policondensación en una cámara de secado, en caso dado, bajo presión más reducida, bajo eliminación del agua a temperatura alrededor de unos 100°C.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

377248<sup>49</sup> -



- Para activar la formación de aminoplásticos, en la realización del procedimiento de la presente invención, se pueden emplear, en caso dado, todos los catalizadores de condensación conocidos, tales como, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico, el ácido acético, el ácido tioacético, el ácido maleico y naturalmente también las bases, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de cinc, óxido de magnesio, ácidos fosfóricos, fosfatos, hidrogenofosfato de potasio primario o secundario, sulfato amónico, numerosos anhídridos de ácidos orgánicos, etc, compuestos disociados de ácidos, tales como cloruro amónico, formiato trimetilamónico, hidrato de cloral, sales amínicas del ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos orgánicos, semiésteres del ácido maleico, sales amínicas terciarias, etc., peróxido dibenzoílico, ácido carbónico, ácidos N-carbámicos, glicolclorhidrina, glicerinclorhidrina, epiclорhidrina, las más distintas sales del cobre, cinc, Sn(II), cadmio y magnesio de ácidos orgánicos.

- También se pueden emplear los más distintos óxidos de metales o sus hidratos. Naturalmente se pueden activar previamente las matrices de material espumado con los catalizadores mencionados, por ejemplo, por gaseificación, pulverización, inmersión etc.

- Para aplicaciones especiales de los productos del procedimiento, por ejemplo, para el cultivo de plantas, puede ser a veces útil no realizar el procedimiento en matrices de material espumado continuas o sin-fin, sino en partículas de material espumado finamente cortadas



- poseyendo estas, ventajosamente, unos diámetros medios de 5 hasta 20 mm. Se obtienen, después de realizar el procedimiento, en una forma no aglutinada con poros totalmente abiertos y muestran una elevada elasticidad, elevada dilatación a la rotura y una elevada capacidad de retención de agua cuando se emplean al mismo tiempo los compuestos de nitrógeno de alto peso molecular capaces para la formación de aminoplásticos a base de óxido polietilénico, que supera considerablemente el de los materiales espumados de poliestireno-urea-resina de formaldehído según DAS 1.266.484. Estos tipos de productos de la invención representan agentes para mejorar la tierra con un elevado contenido en nitrógeno, excelente permeabilidad al aire y una capacidad extremadamente alta para la retención del agua.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Para la realización del procedimiento de la presente invención se pueden emplear al mismo tiempo, además, como compuestos preferentes de N-alquilol y especialmente N-metilol, que tienen a la formación de aminoplásticos, o bien sus éteres o tioéteres, los siguientes compuestos mencionados como ejemplos: monometilolurea, dimetilolurea, trimetilolurea, en caso dado en presencia de formaldehído en exceso, las así llamadas metiloluronas cíclicas, los compuestos metilólicos de las más distintas diúreas, tales como, por ejemplo, la hexametilendiurea, tetrametilendiurea, etilenurea, los compuestos metilólicos de la acetilenurea y dimetilacetilénúreas, los compuestos metilólicos de la diamida del ácido oxálico, diamida del ácido succínico, diamida del ácido adípico, los compuestos metilólicos de mono- o bishidrazidas, los compuestos metilóli-



- cos de hidrazodicarbonamida y los más distintos carbonatos, así como también los hidrazodicarboxilatos, los más distintos compuestos metilólicos de mono- y especialmente diuretanos tales como, por ejemplo, los productos de reacción de mono- o bis-cloroformatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos con amoniaco y aminas primarias, así como los metil-, etiléteres y butiléteres de todos los compuestos antes mencionados.
- 5.
10. Compuestos importantes son, además, los más distintos compuestos metilólicos de la melamina, de la di-cianodiamida, de la cianamida, aminoguanidina, di-cianodiamidina, de las guanaminas, de los guanazoles y sus éteres y tioéteres, por ejemplo con metanol, etanol, propanol,
15. butanol, isopropanol, isobutanol, butilmercaptan, dodecilmercaptan, sus acetales y, además, las poliúreas, tal y como se obtienen por reacción de di- o trisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos así como también biuret poliisocianatos con amoniaco o aminas primarias.
20. Además sean mencionados los compuestos de adición de cloral o de hidrato de cloral con los compuestos metilólicos antes mencionados, así como también los condensados mixtos obtenidos por precondensación ácida o alcalina de los compuestos reactivos antes mencionados, siempre
25. que sean aún solubles o dispersables en agua, alcohol o en disolventes orgánicos, así como los productos de condensación de los compuestos polimetilólicos y alcoholes polifuncionales de las patentes alemanas 1.049.094 y 1.059.178.
30. Los compuestos N-metilólicos, especialmente prefe-

377248

- 52 -



rentes para la realización del procedimiento de la presente invención, son especialmente los de urea, tiourea, de la melamina, de la dicianodiamida.

5. El procedimiento de la presente invención se puede realizar también, según otra forma, preparando dentro de una matriz zonas de material espumado combinadas separadas entre sí. Así se puede, por ejemplo, no cargar una zona central de una banda de material espumado sin-fín de una anchura de 2 m y de un espesor de 30 cm en la zona interior en una altura de 5 hasta 10 cm con los participantes en la reacción.

10. Después de realizar la policondensación se obtienen entonces unos materiales espumados combinados que, en caso deseado, tienen en su interior una zona tampón más dura elástica o menos elástica.

15. Si bien los compuestos de nitrógeno, capaces para la formación de aminoplásticos, o bien sus compuestos N-metilólicos de bajo peso molecular antes mencionados, representan los productos de partida preferentes para la realización del procedimiento de la presente invención puede resultar, sin embargo, ventajoso modificar los productos de partida preferentes también con otros compuestos que sean capaces para la condensación de formaldehído, ya que de esta manera se pueden variar, en forma correspondientemente ventajosa y dirigida, las proporciones de C/O, N, la adhesión, las propiedades físicas de los materiales espumados combinados, tales como su dureza, su hinchamiento, su capacidad de retención de agua, su resistencia a la putrefacción, su resistencia a los aceites y a la bencina, su capacidad receptora de agua, su estabilidad biocida,
- 20.
- 25.
- 30.



- bactericida, fungicida o bien su eficacia de acuerdo con su empleo deseado. Sean mencionados, por ejemplo, los compuestos que se pueden incorporar rápida y fácilmente por condensación mixta: los poliuretanos y las poliúreas
5. con grupos  $\text{NH}_2$  finales, las poliamidas de poli-( $\beta$ -alanina) con pesos moleculares hasta 2000, los N-metilolmetiléteres de policaprolactama, las politiolactamas, los polipeptidos de los ácidos N-carboxi- $\alpha$ -aminocarboxílicos, las poliamidas de bajo peso molecular de los ácidos dicarboxílicos alifáticos y las diaminas, las poliamidas de componente cicloalifáticos y componentes aromáticos, las poliamidas con O, o bien S, o N como heteroátomos, las poliesteramidas, los condensados mixtos que además de grupos amida contienen grupos éster, uretano o urea, las mono-
10. y poliamidas etoxiladas y propoxiladas, las polihidrazidas y los poli-amino-triazoles, las polisulfonamidas, los condensados mixtos de fenol-formaldehído con urea, melamina y diciandiamida, los condensados de anilina-formaldehído de bajo peso molecular, las sulfonamidas, los
15. mono- y dinitrilos, el acrilonitrilo, la urotropina, las hexahidrotriazinas de aminas primarias y formaldehído, las bases de Schiff y las cetiminas o las policetiminas, tales como, por ejemplo, aquellas de 1 mol de hexametilendiamina y 2 moles de ciclohexanona, los productos de
20. poliadición y los productos de policondensación de la melamina u otros aminoheterociclos con aldehidos y alcoholes, los productos de poliadición y policondensación de nitrilos con aldehidos, los productos de reacción de ácido fosforoso y fosfina con compuestos carbonílicos. También
25. pueden ser de interés la incorporación de compuestos de
- 30.

377248 - 54 -



- estilbeno con agrupaciones que tiendan a la formación de N-metilol y otros agentes de blanqueo, por ejemplo aquellos que poseen un grupo sulfonamida sin sustituir en su molécula, en proporciones de 0,5 hasta un 20 %.
5. Sean mencionados también la 1,3,5-tril(4'-sulfamiloanil amino)-triazina, la melamin-mono-metilón-acrilamida, los compuestos de ureido y tioureido con un grupo vinilo, en caso dado sustituido, y un grupo metilol alquilado (patente alemana 1.018.413), las N-cicloalquil-N'-dialquil-úreas,
  10. el alquilenéter de la amida del ácido salicílico, la benzenosulfonamida, los productos de reacción del metoximetil isocianato con mono- di- y poliaminas, las carbamilamidas de la patente alemana 943.329, los monoureidos del ácido N-di-carboxílico, los ésteres de monoureidos del ácido
  15. -olefin-N-dicarboxílico de la patente alemana 1.005.057, los productos de adición, o bien los productos de condensación de los compuestos carboxílicos y ésteres de ácido hidrazincarboxílico, la 2-hidrazino-4,6-bis-diethylamino-1,3,5-triazina, la monometoxidirodanotriazina, la etilaminodirodanotriazina, las hidrazidas de ácidos sustituidas de isopropilhidrazina y ácido esteárico, el 2-amino-tiazol, el 2-aminotriazol, la dicloromaleinimida, los productos de reacción de 1 mol de metoximetilisocianato y 1 mol de trimetilolaminometano, los productos de adición,
  20. o bien de condensación, de cloruro N-carbonilsulfamínico con amoniaco, aminas primarias, además la hidrazida del ácido maleico, el hidrazocarboxilato de dietilo, la hidrazodicarbonamida, la fenilhidrazina, las bis-biguanidas, la aminoguanidina, los disodioetilenbisditiocarbamatos,
  25. las amidas del ácido fosfórico y fosforoso, la acil-amino-
  - 30.



- guanidina, la benzoildicianodiamida, los 5-amino-1,2,4-triazoles 1,3-disustituidas según la patente alemana 1 241 835 y las monoamidas del ácido maleico, además las poliúreas, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco y monoaminas sobre los ésteres arilisocianato de los ácidos fosfóricos, tiosfosfóricos, fosfónicos y tiosfosfónicos según la patente alemana 1.129.149, las mezclas de 1,3-dimetilol-5-alkuil-hexahidro-1,3,5-triazona-(2) y metilolúreas de la patente alemana 1.133.386, Los productos de condensación de dicianodiamida y nitrilos tales como la 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazina (=benzguanamina), la isobutiliden-diurea, la  $\alpha$ -cloroisobutiliden-diurea, la metacrilamido-bencenosulfon-(N-metansulfonil)-amida, la dimetilolglioxalmonoureina, las ditioureas, tal y como se pueden obtener por reacción de amoníaco o aminas primarias con los isotiocianatos según la patente alemana 1.241.440, además los isoureáéteres y los derivados de isobiuretéter (patente alemana 1.240.844), las úreas alifáticas ciano-sustituidas, tal y como se pueden obtener por reacción de amoníaco con isotiocianatos alifáticos según la patente alemana 1.121.606, los condensados mixtos de bajo peso molecular de melamina, urea, dicianodiamida y tiourea, las poliureidopoliamidas metiloladas, que se obtienen según la patente alemana 1.034.85 de  $\epsilon$ -caprolactama, dietilentriamina y ulterior condensación de urea y adición de formaldehído. Sean mencionadas mencionadas también las resinas aminoplásticas de dicianodiamida, formaldehído y ácido fórmico según la patente alemana 1.040.236, los productos de condensación de aminas primarias, epiclorhidrina y urea, los productos de

377248<sup>56</sup> -



- condensación que se obtienen por reacción de fenoles sulfometilados y mono-, di- o trimetilolúrea o compuestos metilólicos de amidas de ácidos, los productos de oxietilación de dietilentrismina, los condensados hexametilolmelamínicos acuosolubles y sus productos de reacción con epiclorhidrina, los condensados mixtos de urea-fenol de bajo peso molecular, la N,N'-dimetilolurona, el metilen-bis-metilolurona-metiléter, los condensados mixtos de melamina u amelina, los productos de condensación de óxido trimetilolfosfínicos y metilolmelamina,
5. los condensados mixtos de melamina, formaldehído y poliaminas tal y como se pueden obtener según la patente alemana 1.059.659, los condensados mixtos conteniendo grupos metilólicos de 1 mol de benzoguanamina, 3 moles de melamina y 5 moles de formaldehído, los condensados mixtos de dicianodiamida y con ácidos naftalensulfónicos condensados con formaldehído, los productos de condensación acuosolubles de tri- y tetrametilolmelamina, que en caso de
10. do pueden estar modificados con otros compuestos capacitados para la formación de aminoplásticos. Además, los condensados mixtos conteniendo grupos metilólicos de melamina, urea, guanidina, dicianodiamida, formaldehído y malonato de dietilo, los productos de condensación resinosos, acuosolubles, de 1 mol de urea y 1 a 2 moles de
15. ácido acrílico o ácido metacrílico, alquilendimelaminas, tal y como se pueden obtener por reacción de dicianodiamida con cianoaminonitrilos en presencia de KOH, los productos de condensación de mono- y dimetilolurea o tiourea con glioxal, los carbamidometiloéteres modificados según
20. la patente alemana 1.017.787, por ejemplo aquellos de
25. 30.

377248



- urea, melamina, butanol y ácido metacrílico, los productos de reacción de productos de condensación de formaldehído de compuestos del grupo de aminotriazinas o del grupo de la urea, que tienen grupos N-metilólicos libres,
5. con nitrilos o amidas de ácidos insaturados polimerizables o copolimerizables que se obtienen según la patente alemana 1.005.270. Las viniloxialquilmelaminas que contienen grupos metilólicos, los compuestos metilólicos de los productos de reacción de diisocianatos con 1 mol de
  10. etilenimina y 1 mol de amoniaco o aminas primarias, metacrilamida- y acrilamida-metilolmetiléter, los compuestos metilólicos de los derivados N-vinílicos de úreas cíclicas N,N'-alquiladas, tales como N-vinil-N,N'-etilanurea, los compuestos metilólicos de amidas del ácido fosfórico
  15. o tiofosfórico, los compuestos metilólicos de biguanidinas, los productos de adición, que contienen grupos metilólicos, de carbamatos y glioxal, las hidrazidas del ácido mercapto~~graso~~ conteniendo grupos metilólicos de tio-
  20. glicolato de metilo e hidrazina. Además, la formamida, la terc.butilformamida, las poliúreas de tetraetilenpentamina y la urea, los derivados cuaternarios, que contienen grupos metilólicos, de la aminoacetoguanamina según la patente alemana 1.032.259, los compuestos N-metilólicos de biuret o bien de derivados de biuret N-alquilados.
  25. Sean también mencionadas la bencenosulfoalilamida, la metanosulfoalilamida, la dimetilaminosulfoalilamida, los compuestos metilólicos de hidantoina y derivados, los compuestos metilólicos de las amidas del ácido salicílico tal como la 5-cloro-2-oxibenceno-1-carboxil-n-amilamida,
  30. las diclorofenoxiacetoamidas, el ácido 2-amino-4-(etil



377248<sup>58</sup> -

- tio)-butírico, el ácido 2-amino-4-metoxibutírico, el ácido 2-amino-4-(metilsulfonil)-butírico, que tienen actividad contra hongos, virus, bacterias y otros organismos parasitarios y que se pueden fijar a través de condensaciones de formaldehído en los productos del presente procedimiento. También entran en consideración los compuestos metilólicos de los productos de condensación de bajo peso molecular de lactim-O-alkilóides tales como el butirolactiméter, el valerolactiméter, el caprolactiméter con hidrazinas monoaciladas o bien urea, tiourea, bishidrazidas y semicarbazida.
- 5.
- 10.

- Para finalidades especiales ha demostrado ser favorable emplear en la fabricación de los productos del procedimiento también simultáneamente compuestos que poseen un efecto desinfectante, coagulante de la sangre, biocida, bactericida, pesticida, herbicida o insecticida y que con relación a los compuestos carbonílicos muestren átomos de hidrógeno reactivos, preferentemente grupos OH, NH<sub>2</sub>, NH-R, carbonamida, SH, COOH, NH-CH<sub>2</sub>-OH ó NH. Me
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- diante la incorporación química se obtiene aquí, por ejemplo, en el caso de la preparación de polimetilenúreas en presencia de herbicidas adecuados, acuoinsolubles, unos condensados en forma de pigmentos que ahora contienen, por ejemplo aquellos compuestos que son eficaces para la destrucción selectiva de hierbas malas o malezas bajo compatibilidad con plantas de cultivos adyacentes. Si bien están incorporadas y por lo pronto son inactivas, muestran sin embargo en el curso de la putrefacción, en la disociación biológica, de nuevo su eficacia, de manera que tales productos del procedimiento se pueden considerar como al-

377248

- 59 -



- macenadores estables que contienen sustancias biológicamente eficaces. Frecuentemente es ventajoso incorporar de un 0,5 % en peso a un 30 % en peso de tales compuestos, referido al producto del procedimiento, no debiéndose naturalmente incorporar toda la cantidad de
5. compuestos, por ejemplo, de efecto herbicida o fungicida, sino que más bien se puede cuidar, mediante la selección de las proporciones cuantitativas en la preparación de los materiales espumados, que una cierta parte de la sustancia activa no sea incorporada sino solamente incluida
10. en el material espumado con lo cual, por ejemplo, al emplear los materiales espumados como agentes mejoradores de la tierra, se alcanza una eliminación por lavado más reducida o una fijación local aumentada en el suelo inferior. Como compuestos de efecto biocida, herbicida y fungicida, que asimismo se pueden incorporar en caso de
15. do en los productos del procedimiento, sean mencionados: el 3,5-dinitro-o-cresol, el  $\beta$ -butoxi- $\beta'$ -tiociano-diethyl éter, la fenotiazina, el fenotiazin-N-cloruro carboxílico
20. y sus productos de reacción con amoníaco, metilamina o etilamina, los productos de telomerización de acrilato de metilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de metilo, el metacrilamida-N-metilolmetiléter, que contienen unas 8 a 20 unidades de monómero de vinilo polimerizadas,
25. y un p,p'-diclorofeniltricloroetano o bien p,p'-dimetoxidifenil-tricloroetano o p,p'-diamino-difeniltricloroetano químicamente enlazado, además los productos de telomerización de los mismos taxógenos y taxógenos ricos en cloro, tales como el hexaclorociclopentadieno o los productos
30. de adición perclorados, de Diels-Alder conteniendo un

377248



- puente endometilénico, de hexaclorociclopentadieno y acroleína o bien acrilamida, metacrilamida-N-metilolmetiléter, butenodiol, éster bishidroxi del ácido maleico por ejemplo aquellos de 1 mol de anhídrido maleico y 2 moles de neopentilglicol o hexanodiol, el anhídrido del ácido dicloromaleico y la imida del ácido dicloromaleico. Además sean mencionados, el éster dietil-O-p-nitrofenílico del ácido tiosulfónico, el producto de condensación de cloral con dimetilfosfito, las imidazolinas sustituidas en la posición 2, tal como, por ejemplo, la 2-heptadecil-imidazolina, el imidazol, el 2-metil-imidazol, el benzimidazol, el mercaptobenzimidazol; además sean mencionados: el ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus derivados, tales como sus amidas, por ejemplo, la N-metilamida, N-etilamida, N-butilamida, el ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético y sus amidas y amidas N-sustituidas, el ácido 4-(2,4-diclorofenoxy)-butírico, la amida del ácido tricloroacético, el ácido 2,2-dicloropropiónico, la amida del ácido 2,2-dicloropropiónico, los compuestos N-metilólicos de la amida del ácido 2,2-dicloropropiónico, el N-metilolmetiléter de la amida del ácido 2,2-dicloropropiónico, la dialilamida del ácido cloroacético, además los uretanos, tales como el N-(3-clorofenil)-carbamato de isopropilo, la N-(4-clorofenil)-N,N'-dimetilurea, los uretanos de isocianatos aromáticos que contienen, en caso dado, varios átomos de cloro, con isopropanol o metilisocianato e isopropanol. También entran en consideración la incorporación de triazinas halogenadas, tales como la 2-cloro-4,6-bis-etileamino-s-triazina y de compuestos formílicos de la aminoguanidina, además de 3-amino-triazol,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

377248

- 61 -



5. N-ciclohexil-N-dimetilúrea, etilenbisditiocarbamate disódico, 5-cloro-2-oxibenceno-1-carboxi-n-amilamida, del compuesto metilólico de 5-cloro-2-oxibenceno-1-carboxilamida, además de los compuestos N-metilólicos que se pueden obtener de éster del ácido clorofórmico del hexacloroisopropanol con amoníaco y ulterior reacción de formaldehído.

10. Los productos del procedimiento se confeccionan a continuación de su preparación moldeándolos, por ejemplo, bajo presión, prensándolos, soldándolos o sobrelacándolos o recubriéndolos con soluciones diluidas de lacas secadoras al aire, por ejemplo, a base de polisocianatos y compuestos polihidroxílicos o bien lacas monocomponentes de NCO, además por poliepóxidos endurecibles por aminas, poliaminas y poliamidoaminas, por ejemplo, por pulverización o inmersión.

15. Los productos del presente procedimiento tienen múltiples aplicaciones. En especial es considerable su resistencia a la inflamación, también cuando la proporción del aminoplástico en el material espumado asciende solo a un 2 a 10 % en peso. Los materiales espumados con, por ejemplo, un 40 a 60 % en peso de polimetilénurea son totalmente incombustibles y elásticos. Muestran una elevada resistencia a la bencina y al aceite.

20. Como ya se ha descrito entran en consideración, según la presente invención, los materiales espumados que llevan grupos uretano, urea, amida y/o isocianurato, dándose preferencia a los materiales espumados de poliuretano. Es esencial una abertura de células parcial, pudiéndose lograr una abertura de células fácilmente también mediante un tratamiento mecánico previo, introducción



**377248**

dose en la matriz por ejemplo por presión punzante con una placa metálica dotada de agujas, unas 80 - 200 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$ .

- El procedimiento según la presente invención es
5. técnicamente progresiva debido a que de materiales espumados blandos, de reducido peso específico, mediante aumento en compuestos carbonílicos o bien los compuestos de nitrógeno, se pueden preparar toda una gama de materiales espumados de distintos grados de dureza, sin que
  10. se hayan de cambiar las matrices de material espumado empleadas. El cuadro de propiedades del material espumado deseado se puede graduar, por lo tanto, mediante los compuestos de partida seleccionados y su cantidad. Se pueden obtener así, por ejemplo, los más distintos mate-
  15. riales espumados blandos hasta duros, con un 0,5 a un 90 % en peso de aminoplásticos ligados, a base de un tipo de matriz idéntico.

- Otro campo de aplicación de los nuevos productos del procedimiento se logra debido a que, especialmente
20. las espumas combinadas de polimetilenurea, que en si representan unas materias nutritivas para las plantas, ricas en nitrógeno y de lenta disociación, son unas materias nutritivas totalmente libres de polvo, que no son lavadas por el agua, con una capacidad de retención de
  25. los nutrientes acuosolubles más importantes y que presentan simultáneamente una mejor permeabilidad al aire y porosidad.

- Los productos de la invención en esta dirección son, por lo tanto, unos portadores de energía especialmente
30. cualitativos en el sentido de una mayor eficacia y



377248

- aprovechamiento de los materiales nutritivos para las plantas. Su concentración se puede aumentar mas aún, por ejemplo, preparando los productos del procedimiento en presencia de sales inorgánicas acuosolubles o dispersables en agua, sales dobles o compuestos complejos, por ejemplo sulfato amónico, lejías finales amoniosulfatadas de la obtención de caprolactamas, sulfato de calcio,  $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O \cdot Ca(H_2PO_4)_2$ , fosfato amónico,  $CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$ ,  $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ ,  $Ca_4P_2O_9$ ,  $(CaMg)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ ,  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3 H_2O$ ,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ ,  $Si_2O_6ALK$ , nitrato de sodio, nitrato amónico, amoniofosfato sec.sódico y similares, ejerciendo muchos de los compuestos inorgánicos mencionados frecuéntemente un efecto catalítico durante la condensación, especialmente durante su preparación bajo calor.
- 5.
  - 10.
  - 15.

El procedimiento según la presente invención aporta, además, el progreso de que los materiales espumados se obtienen con mas economía poseyendo una elevada capacidad de nutrimento. Representan por lo tanto unos sueltos de material sintético de alta calidad, técnicamente mas desarrollados, con portadores de energía de nitrógeno, fósforo y potasio almacenado, así como también materiales espumados con una resistencia a la inflamación extraordinaria o hasta una incombustibilidad total.

- 20.

Como clases de reacción de la serie de las reacciones de Diels-Alder, que según la invención se efectúan en las interfases de materiales espumados de poliuretano celulares, sean mencionadas, como reacciones de desarrollo bajo formación de materia sólida, especialmente, las reacciones del hexaclorociclopentadieno de fuerte efecto hin-

- 25.
- 30.

2-90-972



377248<sup>64</sup> -

chante con acroleina, acrilonitrilo, ciclopentadieno, quinona, naftoquinona.

- Como clases de reacción adecuadas del grupo de las reacciones de condensación de desarrollo oxidante sean mencionadas, como oxidaciones de desarrollo bajo formación de materia sólida, por ejemplo la oxidación de poliaminas aromáticas de efecto hinchante, de  $\alpha, \omega$ -diaminopoliéter de alto peso molecular en presencia de cobre-(I) y cobre-(II), sales y piridina con aire u oxígeno gaseoso, el enlace oxidativo de o,o'-dimetilfenol hinchante a óxidos polifenilénicos de alto peso molecular, la oxidación de o-aminofenol hinchante a polifenoxinas por aire, la oxidación de anilina y p- o bien m-fenilendiamina en presencia de sales de Cu-(II) y piridina hinchante, trietilamina con aire, la oxidación de condensados de anilina-formaldehído y de 4,4'-diaminodifenilmetano con aire, la reticulación de glicéridos de ácido graso de aceites de linaza hinchante o de uretano y resinas de colofonia en presencia de naftenato de cobalto por gasificación con aire u oxígeno.

- Según la presente invención son, por lo tanto, preferentes las reacciones del o,o'-dimetilfenol en presencia de sales de Cu-(I) y Cu-(II) y aminas terciarias con aire u oxígeno gaseoso, las reacciones de glicéridos de ácido graso de aceite de linaza y/o de amidas de ácido graso de aceite de linaza, uretanos y poliuretanos en presencia de naftenato de cobalto con aire u oxígeno gaseoso, las oxidaciones de anilina, 4,4'-diaminodifenilmetano, o-aminofenol, p-fenilendiamina, N,N-dimetilanilina,  $\alpha, \omega$ -diaminopoliuretanos en presencia de sales de Cu-(I)



o bien Cu-(II) y piridina o aminas terciarias con aire u oxígeno.

5. Como clases de reacciones adecuadas de la serie de las reacciones iónicas, que según la presente invención se realizan en las interfases de materiales espumados de poliuretano de células abiertas, sean mencionadas como reacciones iónicas de desarrollo bajo formación de materia sólida, por ejemplo:

10. La reacción de cloruro de calcio, productos de adición de efecto hinchante del cloruro de calcio o del cloruro de magnesio con metanol, etanol, glicol, dietilenglicol, de soluciones de silicato sódico con amoníaco húmedo gaseoso y/o dióxido de carbono, además, las reacciones de hidróxidos y oxihidratos del calcio, magnesio, bario aluminio, cinc, estaño, plomo con dióxido de carbono o anhídrido sulfuroso de efecto hinchante, la reacción
15. de ácido antimoniltátrico con amoníaco gaseoso de efecto hinchante.

20. Como clases de reacción adecuadas de la serie de las reacciones de desarrollo reductivo, que según la presente invención se realizan en la interfase de materiales espumados de poliuretano de células abiertas, sean mencionadas, como reacciones de desarrollo bajo formación de materia sólida, por ejemplo:

25. La reducción de ácido selenioso, de selenita sódica a selenio metálico por gasificación con anhídrido sulfuroso, la obtención reductiva de azufre por reducción de anhídrido sulfuroso con compuestos de adición conteniendo ácido fórmico activado de efecto hinchante de 1 mol de
30. trimetilamina o bien trietilamina, tri-n-butilamina y 1 a



377248

3 moles de ácido fórmico.

Según la presente invención se da preferencia a la reducción de anhídrido sulfuroso gaseoso con productos de adición de 1 mol de trimetilamina o trietilamina y 3 moles de ácido fórmico, a azufre.

- 5.
- Un considerable interés lo tienen también los materiales espumados que, según la presente invención, contienen como materia sólida policondensados del ácido silícico, del aluminio, del cinc, del tungsteno y del vanadio, tales como, por ejemplo, los silicatos, los ácidos de aluminio, los óxidos de estaño, los dióxidos de titanio y cloruros de magnesio básicos en forma de cápsulas abiertas y libres de polvo. Lo sorprendente es aquí, que mediante el procedimiento de la presente invención, por
- 10.
- ejemplo, con  $\text{CO}_2$  como reactivo gaseoso y silicatos de sodio acuosolubles como participante de carga, se desarrolla la policondensación del ácido silícico en la matriz del material espumado lenta y cuidadosamente bajo formación de anillo, cadenas moleculares, estructuras planas y
- 15.
- finalmente estructuras reticuladas en el espacio, y en este procedimiento no se forman ni  $\text{SiO}_2$  altamente polímero, ni ácidos polisilícicos cargados con distintos cationes, tales como condensados cargados con cationes de magnesio, sodio, aluminio, calcio, bario, o hierro sobre grandes superficies, y por el proceso de condensación, de lento desarrollo, se pueden fijar en forma totalmente libre de polvo en grandes cantidades en peso en la matriz. En los
- 20.
- materiales espumados de poliuretano de poliisocianatos y óxidos polietilénicos se logran aquí variaciones de dimensiones superiores a un 30 %, a pesar de disponer mate-
- 25.
- 30.



377248<sup>67</sup> -

- ria inorgánica en el espacio nuevo creado. Tales materiales espumados poseen las propiedades de las zeolitas y pueden servir como endurecedores del agua con gran superficie activa o bien como zeolitas cálcicas como agentes de absorción para los iones de potasio y amonio, siendo capaz de intercambiar el calcio por los iones antes mencionados, por ejemplo, en su empleo como espuma agraria. Debido a esta forma de comportamiento, estas espumas combinadas tienen interés como espumas agrarias.
- 5.
10. En esta mencionada clase modificada de los materiales espumados puede ser ventajoso combinar la condensación del ácido silícico con policondensadores de silanodiolos y silanotrioles y ésteres del ácido silícico, tales como silicato de tetraetilo y en caso dado, para su mejor adhesión y aglutinación de los policondensados, que se forman, emplear simultáneamente látices de poliuretano o látices de acetato de cloruro de vinilo, acetato de etileno o bien etilenacetato de vinilo.
- 15.
20. En forma similar se logra también la fijación de los polímeros del dicloruro de fosforonitrilo, del tri- y pentóxido de antimonio, de los ácidos fosfóricos polímeros y de los ácidos metafosfóricos polímeros y de sus sales sódicas y amónicas, y del nitrato de bismuto básico. Las sales amónicas así formadas, tales como las sales de antimonio básicas, hidratos de trióxido de antimonio, butiro de antimonio o tri- y pentasulfuro de antimonio le dan al material espumado, que se forma debido a la fijación totalmente igualada de los compuestos de antimonio, una completa resistencia a la inflamabilidad que
- 25.
30. hasta ahora no existe en tan gran escala en los materiales

377248

- 68 -



espumados de poliuretano protegidos contra las llamas hasta ahora conocidos.

- Según la presente invención es preferente la reacción de ácidos inorgánicos, u orgánicos, monómeros o polímeros, con amoniaco húmedo gaseoso a sales amónicas o reaccionar soluciones de cloruro de calcio, cloruro de magnesio, silicato de sodio o aluminato de sodio con amoniaco húmedo gaseoso y dióxido de carbono, o reaccionar hidróxidos y oxihidratos del calcio, magnesio, aluminio, bario, cinc, silicio, titanio con anhídrido sulfuroso o hacer reaccionar tartrato de antimonio con amoniaco gaseoso.
- 5.
- 10.

- La invención comprende, por lo tanto, también la fabricación de un gran número de matrices de material espumado de poliuretano modificados con materiales inorgánicos, de células abiertas y fuértemente crecidos en sus dimensiones, alcanzándose un alto grado de depósito para los más distintos materiales, tales como nutrientes de las plantas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, pigmentos y colorantes, y los materiales se preparan en la matriz en un múltiplo del propio peso de la matriz con células abiertas, permeables al aire y que se fijan en el nuevo espacio creado.
- 15.
- 20.

- La realización del procedimiento de la presente invención es de simple desarrollo. Siempre que los participantes en la reacción, que se han de reaccionar, no sean gaseosos, se deberán hacer reaccionar ambos o uno de los participantes de la reacción, en caso dado, en presencia de catalizadores dentro del material espumado en forma ideálmente repartida. También la realización
- 25.
- 30.



377248

- industrial continua se desarrolla en forma sencilla, especialmente al realizar sin presión el procedimiento de la presente invención, ya que en las matrices de material espumado elásticas especialmente preferentes, por ejemplo, con los pesos específicos de 15 hasta 35 kg/m<sup>3</sup>, se dispone de un espacio celular, extraordinariamente grande. Este volumen de espacio celular es frecuentemente capaz de ligar hasta un 800 % del peso de la matriz de participantes en la reacción líquidos arbitrarios, de manera que los participantes en la reacción recogidos estén homogénesmente repartidos. Mediante una carga continua de bandas de poliuretano sin-fin, mediante procesos de prensado y de expansión en zonas de carga con dispositivos de cilindros adecuados, que compriman la banda y la descarguen en el baño de carga, se puede graduar en la matriz por lo tanto, en dependencia del volumen del espacio hueco y en dependencia de un proceso de exprimido a continuación, por ejemplo, efectuado mecánicamente mediante cilindros, cualquier concentración arbitraria del líquido o de los participantes en la reacción fundidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En caso deseado, las matrices de material espumado de poliuretano se cargan solamente con uno de los reactivos y, en una segunda fase, se hacen reaccionar con uno o varios de los reactivos deseados por gasificación, impregnación de los reactivos disueltos por pulverización, inmersión, etc. o con reactivos nebulizados. En muchos casos se puede realizar el procedimiento de la invención a temperatura ambiente, en caso necesario se puede trabajar, sin embargo, en zonas de temperatura entre -60°C a
- 25.
- 30.



160°C. 377248

- En una variante del procedimiento, frecuentemente preferida, se trabaja bajo presión reducida, por ejemplo, a 0,1 a 600 Torr y frecuentemente también a presiones alternas de, por ejemplo, 15 hasta 740 Torr, pero también a una presión más elevada, por ejemplo, 150 atmósferas de sobrepresión, haciendo reaccionar los participantes en la reacción, empleados como gases, en forma continua con los participantes de carga en la matriz, disminuyendo la presión según se consume el gas y agregando dosificadamente gas según se consume. Gases o nieblas orgánicas o inorgánicas especialmente preferentes, que se pueden emplear en dependencia de la clase de reacción seleccionada en cada caso, son: el amoniaco, el agua, el sulfuro de hidrógeno, el oxígeno, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, el sulfuro de carbono, el oxisulfuro de carbono, el peróxido de hidrógeno, el dióxido de azufre, el fosgeno, el tiosfosgeno, el clorociano, el ácido prúsico, el cloruro tionílico, el cloruro sulfurílico, el cloro, el bromo, los óxidos de nitrógeno, el cloruro nitrosílico, fosfamina, estibamina, el tricloruro de fósforo, el oxiclорuro de fósforo, el tetracloruro de silicio, el tetracloruro de titanio, el triclorosilano, el ácido fluorhídrico, el ácido clorhídrico, el ácido rodanhídrico, el ácido cuanúrico, el diciano, los cloruros sulfúricos, el hidrato de hidrazina, la hidrazina, la hidroxilamina. Además, el etileno, el acetileno, el cloruro de vinilo, el tetrafluoretileno, el trifluoromonocloroetileno, la acroleína, el formaldehído monómero, el acetaldehído, el isobutiraldehído, el tricloroacetaldehído, el tri-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- fluoracetaldehído, la acetona, la ciclohexanona, el óxi-  
do propiléxico, la epíclorohídriua, el óxido ciclohexé-  
co, el óxido estirénico, la propiolactona, el 1,3-dicloro-  
lano, el ciclopentadieno, el isobutileno, el butadieno,  
5. el isopreno, el estireno, el hexaclorociclo-pentadieno, el  
cloruro de vinilo, el acrílonitrilo, el cloruro vinilidó-  
nico, el acetato de vinilo, el 1,3-dioxolano, además el  
ácido fórmico, el ceteno, el ácido acético, el cloruro  
acetílico, el cloruro propiónico, el cloruro oxalílico,  
10. el cloruro malonílico, el cloroformiato de metilo, el clo-  
roformiato de etilo, el carbonato de dietilo, el fosfito  
dimetílico y dietílico, el fosfato trimetílico, el sili-  
cato de tetraetilo, el fosfito trimetílico, el fosfito  
trietílico, el nitrito de metilo y de etilo, el borato  
15. de trimetilo, la metilhidrazina, la N,N'-dimetilhidrazina,  
la N-etilhidrazina, la N,N-dietilhidrazina, la terc.butil-  
azometina, el aceite de mostaza metílico, el aceite de  
mostaza etílico, el metoximetilisocianato, el clorocarbo-  
nilisocianato, el clorosulfonilisocianato, la etilendiami-  
na, la hexametilendiamina, la propilendiamina, la dietil-  
20. triamina, la morfolina, la piperidina, la pirrolidina, la  
metilamina, la dimetilamina, la etilamina, la dietilamina,  
la etilenimina.

- Como gases especialmente preferentes son de mencio-  
25. nar: el amoniaco, el hidrógeno, el cloruro oxalílico, el  
agua, el oxígeno, el agua oxigenada, el sulfuro de hidró-  
geno, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, el  
clorociano, la etilenimina, el cloro, el anhídrido sulfu-  
roso, los gases nitrosos, la nitrito de etilo, el formal-  
30. dehído, el acetaldehído, el tricloroacetaldehído, la acro

377248<sup>72</sup> -



- leina, el cloruro de vinilo, el butadieno, el isopreno, el etileno, el ceteno, el metoximetilisocianato, la hidrazina, la N-metilhidrazina y la N,N-dimetilhidrazina, el metilisocianato, el metoximetilisocianato, el aceite de mostaza metílico, la metilamina, la etilamina, la etilendiamina, la hexametilendiamina.
- 5.

- Especialmente en la serie de los gases ácidos se ha de considerar como sorprendente que, por ejemplo con compuestos como fosgeno, tricloruro de fósforo, cloruro tionílico, cloruro sulfurílico, cloro o bromo etc, las reacciones se puedan realizar sin que se presente ni el más reducido daño en la estructura de los materiales espumados de poliuretano que, como es sabido, son muy sensibles al ácido (véanse los ejemplos).
- 10.

- Compuestos reactivos especialmente preferentes, líquidos o fundidos, que actúan en forma fuertemente hinchantes sobre los materiales espumados de poliuretano, con los cuales se cargan los materiales espumados para la realización del procedimiento según la presente invención, en dependencia de la clase de reacción seleccionada en cada caso, son: los poliisocianatos líquidos o disueltos, tales como el toluilendiisocianato, el 4,4'-diisocianato-difenilmetano, el hexametilendiisocianato, el isoforondiisocianato, el metoximetilisocianato, el metilisocianato, el etilisocianato, el butilisocianato, el ciclohexilisocianato, el terc.butilisocianato, el alilisocianato, el isocianatoetilmacrilato, el fenilisocianato, el o- y p-tolilisocianato, además los monoisocianatos líquidos de alto peso molecular, tal y como se pueden obtener de 1 mol de toluilendiisocianatos industriales o bien de deg
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

377248<sup>-73-</sup>



- tilados en bruto industriales de 4,4'-diisocianato de difenilmetano por adición a 1 mol de un monoolcohol varias veces oxietilado o propoxilado del peso molecular medio de 76 hasta 6000, por vía en sí conocida, además los
5. productos de adición de toluilendiisocianatos con poliéster con un grupo hidroxilo, por ejemplo, con polímeros monofuncionales de la caprolactona o bien con poliéter con solamente un grupo hidroxilo, tal y como se obtienen por adición de óxido propilénico a caprolactona. Como
10. compuestos de efecto fuertemente hinchante para los materiales espumados de poliuretano sean mencionados además:
- El fenilglicidiléter, el óxido estirénico, el óxido ciclohexénico, el óxido butilénico, la epiclohidrina,
15. el óxido trimetilénico, el 1,3-dioxolano, el 1,3,6-trioxo ciclooctano, el tetrahidrofurano, el óxido propilénico, los poliepóxidos de 1 mol de bisfenol A y 2 a 1,5 moles de epiclohidrina, en caso dado en mezclas con monoglicidiléteres de fenoles terc.butilados, Reactivos preferentes y de fuerte efecto hinchante de este grupo son, además,
20. las soluciones de biscianatos, por ejemplo, del bisfenol A en acetona, éster acético, cloruro metilénico, percloroetileno, tetracloroetano, benceno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, butirclactona, caprolactona, dimetilformamida. Un reactivo de efecto hinchante extremadamente grande es, además, la caprolactama fundida, la caprolactama cianoetilada y la N-metilolcaprolactama y sus éteres metílicos y etílicos líquidos, así como el caprolactim-O-metiléter. Reactivos de fuerte efecto hinchante
25. de este grupo son además las distintas mono- y poli-
- 30.

377248 - 74 -



- nas tal como la dietilamina, propilamina, butilamina, etilendiamina, tetrametilondiamina, hexametilondiamina, m-xililendiamina, isoforondiamina, anilina, ciclohexilamina, ciclohexilamina etoxilada y propoxilada, así como
5. las mezclas de hexametilondiamina, isoforondiamina y m-xililendiamina (1:1:1). Los participantes en la reacción reactivos antes mencionados son capaces, por ejemplo, solos o al emplear los disolventes arriba mencionados, de aumentar las matrices de material espumado de poliuretano en un 90 hasta 300 % de su volumen de parti-
10. da.

- Un grupo (de efecto hinchante) de participantes en la reacción especialmente interesante son, en especial, el estireno y sus mezclas con otros monómeros,  $\alpha$ -metilestireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, el ácido acrílico y metacrílico y sus ésteres metílicos, etílicos y butílicos, el metacrilato de glicidilo, el alilacetato, el trialilcianurato, el 2-clorobutadieno, el butadieno licueficado, el isopreno, el cloruro de vinilo, el
15. ciclohexadieno, el diciticlohexadieno, el maleinato de dimetilo, el anhídrido maleico en cloruro metilénico, el semiéster del ácido maleico y del etanol, del propanol y n-butanol en cloruro metilénico, el poliéster de bajo peso molecular del ácido maleico con di- y trietilenglicol
20. y las semiamidas del ácido maleico con di-n-butilamina, di-n-propilamina, ciclohexilamina.
- 25.

Un participante de la reacción de efecto fuertemente hinchante e interesante es el hexaclorociclohexadieno líquido.

30. Compuestos con una capacidad de hinchamiento medio



- son, sorprendentemente, también el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido oxálico, el ácido nítrico diluido, el ácido sulfúrico acuoso, el ácido acético, el ácido maleico, el anhídrido maleico y fumárico, el ácido adípico, el ácido sebáico, el ácido graso de taloil, el ácido ricinoleico, el ácido metacrílico, el ácido acrílico, los copolímeros del estireno o bien del etileno con anhídrido maleico, los copolímeros del acrílico y metacrílico, los copolímeros del anhídrido maleico-acetato de etilenvinilo y las soluciones de estos polímeros en disolventes orgánicos inertes, tales como el cloruro metilénico, la ciclohexanona, la dimetilformamida, la metiletiletona, la ciclopentanona, la metilisobutiletona, la diisobutiletona, el tolueno, tal como, por ejemplo, de acetato de polivinilo, de acetato de polivinilo parcialmente saponificado, conteniendo grupos OH, polibutadienos, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, poliuretanos, poliamidas y policarbonatos. Además el ácido fórmico, los productos de adición líquidos de ácido fórmico con trimetilamina y trietilamina, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido butírico, las sales orgánicas del ácido fórmico, las mezclas de ácido hexahidro- y metilhexahidroftálico, así como los ácidos anteriormente mencionados, además, las soluciones del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido graso de linaza, aceite de ricino, taloil, soluciones de colofonia, anhídrido maleico, ácido maleico, semiéster del ácido maleico en cloruro metilénico, además, el cloral, el hidrato de cloral, los productos de adición de cloral con etanol, butanol, además, la acroleína, isobutiraldehído, ciclohe



- 76 -  
**377248**

- xanona, ciclopentanona, acetona, metilisobutilcetona y las bis-cetiminas líquidas de las cetonas antes mencionadas con trimetilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, además la dietilentriammina, trietilentetramina, tetractilenpentamina, así como también los productos de cianocetilación de las poliaminas antes mencionadas.
5. Los participantes en la reacción de efecto hinchante son también las distintas soluciones de fenoles, por ejemplo, en acetona, hidrocarburos clorados, por ejemplo, los del
10. fenol, bisfenol A, cresol y los condensados de ~~formol~~formaldehído metilolados, solubles, obtenidos por condensación, además los malonatos, los acetoacetatos, la acetilacetona, los dicetenos. También es considerable el efecto hinchante de los biscloroformatos, por ejemplo, del
15. 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol o las soluciones de los biscloroformatos del hexanodiol. Participantes de reacción de efecto hinchante son, además, los octoformatos de etilo, los silicatos de etilo y las soluciones de titanato de tetrabutilo en cloruro metilénico, el borato de trietilo y de tripropilo, el fosfato de trietilo, el fosfito de dietilo y el fosfito de dimetilo. También los
20. participantes en la reacción reactivos puramente inorgánicos tales como el dióxido de azufre licueficado, el amoniaco, el tetracloruro de silicio, el tricloruro de fósforo, en pentacloruro de antimonio, actúan en presencia de disolventes orgánicos, tales como acetona, ciclohexanona, y en caso dado bases terciarias tales como trietilamina, como reactivos fuertemente hinchantes, así como el dimetildiclorosilano.
- 25.
30. Agentes de hinchamiento para los materiales espum-



- mados de poliuretano de células abiertas, hidrófilos, son además el agua, especialmente para los materiales espumados a base de polioles de óxido de polietileno y poliacetales del formaldehído con di-, tri- y tetraetilenglicol, además las soluciones acuosas de perhidrol, las soluciones acuosas concentradas de cloruro de litio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, bromuro de litio, yoduro de litio, hipocloruro de sodio, nitrato de sodio y potasio, las soluciones acuosas concentradas de urea, las soluciones de cloruro de calcio en alcohol, las soluciones acuosas de perclorato de sodio, rodanuro potásico, rodanuro amónico, cianato potásico o las soluciones de silicato de sodio o bien de aluminatos de sodio en agua. También las mas distintas soluciones y dispersiones de hidróxidos metálicos y óxidos del calcio, magnesio, bario, aluminio, estaño, cinc, hierro, en caso dado en mezcla con otras sales metálicas mono-, bi- o trivalentes o bien sales complejas, sales metálicas de Cu, Pb, Fe, Zn, Mn, Cr, Sn, soluciones diluidas acuosas de hipocloruro sódico, nitrito sódico y nitrito potásico y soluciones de urea al 5% son capaces de hinchar o esponjar hasta en un 40 % en volúmen las espumas blandas de poliuretano hidrófilas.

- Como disolventes orgánicos indiferentes, de efecto fuértemente hinchante son de mencionar: el acetato de etilo, el acetato de butilo, el cloruro metilénico, el tetracloroetileno, el tetracloroetano, el cloroformo, el benceno, el tolueno, el xileno, el nitrobenceno, la dimetilformamida, la acetona, la metilisobutilcetona, la caprolactama fundida, el metanol, el etanol y el tricloro-

3772<sup>78</sup>48



etanol.

En los materiales espumados blandos de poliuretano, empleados preferentemente, los procesos de hinchamiento están sorprendentemente terminados en pocos segundos, también cuando se deseen grados de hinchamiento máximos de 200 a 300 % en volumen, referido al volumen de partida de la matriz.

5.

El procedimiento según la presente invención se puede realizar en láminas de material espumado, en cuerpos moldeados celulares de cualquier clase, por ejemplo, en dados, esferas, cuerpos moldeados cilíndricos, así como también en partículas pequeñas de material espumado que tienen, por ejemplo, una sección de 0,5 a 2 cm, por ejemplo en un lecho fluidizado, pudiéndose estas, en caso dado, aglutinar entre sí bajo moldeamiento.

10.

15.

Como materiales espumados preferentes, en cuyas interfases se realiza el procedimiento de la presente invención, entran en consideración los materiales espumados que muestran grupos uretano y/o grupos urea y/o grupos amida y/o grupos isocianurato de naturaleza con células abiertas. Tienen preferencia los materiales espumados de poliuretano. En principio se pueden emplear todos los materiales espumados, parcialmente de células abiertas, independientemente de la forma en que se han obtenido y su constitución de segmento, es decir, que los materiales espumados se pueden basar en cualquiera compuestos polihidroxílicos. Se pueden emplear poliéteres lineales o ramificados, poliésteres policarbonatos, politioéteres, poliacetales, poliéteres conteniendo grupos amino primario, secundario y terciario, poliesterami-

20.

25.

30.



377248

- das, productos de polimerización o bien de poliadición de la caprolactona con iniciadores adecuados así como mezclas de los mencionados tipos de materiales espumados constituyentes del material espumado o que contienen grupos urea, biuret, alofanato o cianurato, sin que por ello se presente una perturbación en escala alguna en la realización del procedimiento según la presente invención.
- 5.
- Los compuestos especialmente preferentes, constituyentes del material espumado, de la serie de los poliésteres, son aquellos de alcoholes polivalentes o preferentemente de los ácidos carboxílicos alifáticos, tal y como industrialmente se presentan en todas las variaciones. Los polioles preferentes, constituyentes del material espumado, de la serie de los poliéteres son aquellos a base de óxido propilénico, óxido etilénico, sus productos de poliadición con dioles di- y polifuncionales, tales como el trimetilpropano, la glicerina, los alcoholes del azúcar, la sorbita, la pentaeritrita, sus productos de copolimerización, por ejemplo, con óxido ciclohexánico, óxido estirénico, tetrahidrofurano, óxido 1,2-butilénico, trioxano y acetales cíclicos tales como 1,3-dioxolano, acetales anulares de di- y trietilenglicol o bien tiodi-  
glicol, Además las mono- y diaminas propoxiladas y ciano-  
etiladas, sus productos de hidroximetilación y propoxila-  
ción, así como también sus productos de reacción preparados con un defecto en poliisocianatos, prolongados solamente con cadena corta, así como los polioles que contienen grupos uretano y grupos urea.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. También los poliisocianatos ligados a los materia-



- les espumados pueden ser libremente seleccionados. Entran en consideración, por ejemplo, el hexametilendiisocianato, el m- y p-xililendiisocianato, el 1,2-diisocianato-metilciclobutano, el isoforondiisocianato o los
5. biuret-diisocianatos de estos diisocianatos o bien poliisocianatos que contienen grupos uretano de estos diisocianatos, además, el 1-metilbenceno-2,4-diisocianato, el 1-metilbenceno-2,6-diisocianato, las mezclas técnicas de estos isómeros, el 4,4'-diisocianato-difenil
10. metano, sus isómeros y los poliisocianatos aromáticos de varios núcleos, tal y como se obtienen en la fosgenación de los productos de condensación de anilina-formaldehído. También los poliisocianatos, tal y como se obtienen por telomerización de isocianatos arbitrarios con compuestos
15. etilénicamente insaturados según el procedimiento de la patente belga 723.640, pueden constituir el material espumado de poliuretano, asimismo los poliisocianatos alifáticos líquidos con grupos semicarbazida, por ejemplo, aquellos de N,N-dimetilhidrazina y hexametilendiisocianato, tal y como están descritas en la patente francesa
20. 1.580.013. Asimismo se pueden impregnar los materiales espumados, empleados para la realización del procedimiento de la presente invención, con los látices naturales y sintéticos más distintos, emulsiones o dispersiones de
25. polímeros elevados, por ejemplo, con cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, copolímeros de etilen-cloruro de vinilo, tal como policlorobutadieno, latex de caucho natural, además alquitrán y, en caso dado, materiales de carga y colorantes de pigmento.
30. Si bien los materiales espumados que muestran



- 81

377248

JUL. 1970

- grupos urea y/o amida y/o uretano y/o isocianato y/o biazet son las matrices preferentes para la realización del procedimiento según la presente invención, por esto no está dada ninguna limitación a la invención. La invención se extiende también a la obtención de materiales espumados a base de todas las espumas de material sintético y natural que son capaces de hinchamiento y como mínimo poseen unas células parcialmente abiertas, pudiéndose lograr la abertura de la célula fácilmente por un tratamiento mecánico previo, introduciendo, por ejemplo, por presión punzante con una placa de metal dotada de agujas unas 80 a 200 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$  en la matriz. Se mencionados, por ejemplo, los materiales espumados de poli-amidas, resinas de fenol-formaldehído modificadas, materiales espumados de aminoplásticos, poliestireno, polímeros ABS, cloruro polivinílico, policarbonato, goma natural o bien materiales espumados de caucho sintético. Generalmente, por el procedimiento de la presente invención se transforman estos materiales espumados en nuevos materiales espumados que se caracterizan por la generación de un espacio irreversiblemente fijado y una disposición de células abiertas de los sistemas de materia en este espacio.
- Los productos del presente procedimiento son de múltiples aplicaciones debido a sus propiedades variables graduables. Se pueden preparar, por ejemplo, materiales espumados altamente elásticos, similares a la goma natural o también espumas duras, también semiduras o muy duras, pero siempre aún tenaces. Mediante el procedimiento de la presente invención se abren inesperadas posibilidades
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

377248

- 82 -



dos de aplicación de los materiales espumados, lográndose aumentos en la aberturas de células, alargamiento a la rotura, resistencia, resistencia a la inflamabilidad, y capacidad de recepción de agua.

5. Los materiales espumados se pueden emplear con gran ventaja allí donde se exija un gran número de células abiertas, mayor dureza, mayor alargamiento a la rotura en los elementos de construcción o una mayor estabilidad contra la hidrólisis, mayor resistencia a la bencina y al aceite en el sector industrial y de construcción. Los materiales semiduros y duros se pueden emplear, además, como excelentes materiales de filtro para la eliminación de partículas finas de líquidos, como filtros de aire para motores de explosión o como materiales aislantes excelentes con células abiertas para la amortiguación del sonido y destrucción de ruidos, además, como depósito para grandes cantidades de combustibles en los depósitos de combustibles en la construcción de aviones y automóviles.
- 10.
- 15.
20. Un considerable progreso técnico e industrial consiste también en que, de los materiales espumados blandos elásticos, es decir, mediante la selección de solo un único de tipo de matriz, se pueden obtener solamente mediante selección de la clase y la cantidad de los componentes de reacción adecuados toda una gama de materiales espumados combinados elásticos, semiduros y duros. Mediante la graduación de las cantidades variables de los componentes de reacción se pueden, en el procedimiento de la presente invención, preparar materiales espumados con hasta un 85 % en peso y más, de, por ejem-
- 25.
- 30.

377248<sup>83</sup> -



5. plo. polímeros fijados de células abiertas a base del mismo tipo de matriz facilitadora de la misma estructura. Naturalmente puede servir aquí un material espumado, obtenido según el presente procedimiento de la invención, debido a sus células abiertas, también como matriz para una modificación de otra clase, de manera que los materiales sintéticos celulares según la presente invención se obtienen en una multiplicidad extraordinaria.
10. Una forma espacial seleccionada arbitrariamente, una disposición u orientación producida por fuerzas mecánicas de una matriz flexible, blanda, no estable en sus dimensiones, según el procedimiento de la invención, puede fijarse en la orientación espacial dada en cada caso, si los materiales sólidos formados en la conducción de la reacción tienen una resistencia suficiente.
15. Los nuevos productos del procedimiento se pueden naturalmente seguir confeccionando después de su obtención, por ejemplo, conformándolos, prensándolos, soldándolos o sobrecacándolos o recubriéndolos por pulverización o inmersión con lacas secadoras al aire, por ejemplo, a base de poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos o bien lacas monocomponentes de NCO, además por poliepóxidos endurecibles por aminas, poliaminas y poliimidamidas o resinas alquídicas secadoras al aire.
20. Además se le pueden agregar a los materiales espumados combinados, durante o después de su fabricación, materiales conocidos contra la inflamación para reducir así su combustibilidad.
25. Como en el procedimiento de la presente invención se mantienen las células abiertas de los productos del
- 30.

377248

- 84 -



procedimiento, se pueden, a continuación de una reacción elastificante de la matriz, efectuar también otras modificaciones, por ejemplo, para aumentar la dureza, seleccionando la matriz modificada como nueva matriz para otros componentes de reacción.

5.

Las partes mencionadas en los ejemplos son partes en peso pero siempre que no se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

La matriz de material espumado de poliuretano elástica, empleada en este ejemplo, se obtuvo de la manera siguiente:

10.

100 partes en peso de un polipropilenglicoléter, para cuya preparación se emplearon trimetilolpropano 1,2-propilenglicol (1:1) como iniciador (índice OH 47), 2,7 partes en peso de agua, 0,8 partes en peso de un estabilizador de silicona, 0,1 partes en peso de dietiltri-  
15. amina permetilada y 0,23 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico se mezclaron entre sí. A esta mezcla se agregaron 45,9 partes en peso de una  
20. mezcla de isómeros, compuesta de 80 partes en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 20 partes en peso de 1-metilbenceno-2,6-diisocianato y se agitó bien con un agitador de altas revoluciones. El material espumado elástico, blanco, tenía células ampliamente abiertas y un peso específico de unos 35 kg/m<sup>3</sup>.

25.

26 partes en peso de esta matriz en forma de un cubo con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 750 cm<sup>3</sup>) se impregnaron con tetraclorocarbano y se exprimió.

30.

Se ligaron así unas 70 partes en peso de tetraclorocarbano bajo hinchamiento de la matriz. Después se car



gó el cubo con 74 partes en peso de los siguientes monoisocianatos:

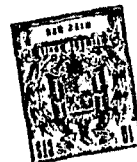
- a) fenilisocianato
- b) ciclohexilisocianato
- 5. c) 3,4-diclorofenilisocianato
- d) El producto de adición de 1 mol de 1-metilbenceno-2,4-disocianato a un mol de un alcohol monofuncional de 1 mol de n-butanol y 10 moles de óxido propilénico.
- e) ciclohexilisocianato tamponado con un 30 % en peso de
- 10. estireno según el procedimiento de la patente belga 723 640.

- El cubo hinchado con los participantes en la reacción a) hasta e) se evacua en una copa a temperatura ambiente a 100 Torr y alternativamente se gasifica entre
- 15. 100 a 500 Torr con amoníaco gaseoso. Se inicia inmediatamente la reacción en la superficie interfase y ha terminado en 4 horas. Se obtienen materiales espumados combinados de células abiertas. El hinchamiento primario de la matriz se fija irreversiblemente por la rápida variación del estado físico de los componentes de la reacción en el transcurso de la adición, de manera que después de la reacción se obtienen cubos fuertemente crecidos en las tres dimensiones del espacio, libres de contracciones, que tienen las siguientes dimensiones:

- 25. a) 17,7 cm x 11,4 cm x 5,6 cm = 1130 cm<sup>3</sup>
- b) 17,4 cm x 10,8 cm x 5,4 cm = 1090 cm<sup>3</sup>
- c) 17,8 cm x 10,9 cm x 5,5 cm = 1067 cm<sup>3</sup>
- d) 16,4 cm x 10,4 cm x 5,3 cm = 904 cm<sup>3</sup>
- e) 17,5 cm x 10,7 cm x 5,5 cm = 1030 cm<sup>3</sup>

- 30. En comparación con la matriz empleada que actúa

377248 - 86 -



- como formador de la estructura y que tiene dimensiones de 10 cm x 5 cm x 17 cm = 750 cm<sup>3</sup> se han producido unos 380 cm<sup>3</sup> hasta como mínimo 154 cm<sup>3</sup> en nuevo espacio y fijado irreversiblemente por la solidificación de las
5. monoúreas de bajo peso molecular formadas. Se obtienen materiales espumados duros del peso específico de unos 113 hasta 130 kg/cm<sup>3</sup>, cuya abertura de célula se ha aumentado grandemente en comparación con la matriz inicial. Los materiales espumados combinados a) hasta e) se componen hasta aproximadamente un 80 % en peso de las correspondientes monoúreas y contienen en el caso de a) y b) aproximadamente un 10,6 % en peso de amoniaco hidrolizable ligado como nutrientes de plantas.
- 10.

Ejemplo 2

15. Se procede como en el ejemplo 1, se emplea la misma matriz (26 partes en peso) efectuándose su carga con 100 partes en peso de un diepóxido de 1 mol de bisfenol A y 2 moles de epiclolorhidrina, disueltos al 74 % en tolueno.
20. La reacción de superficie interfase se efectúa a presión reducida con los siguientes gases ó bién nieblas:
- a) gas de amoniaco
  - b) vapor de etilendiamina
  - c) vapor de dietiltriaina
25. En el caso de a) hasta c) se obtienen materiales espumados con células totalmente abiertas que se componen de aproximadamente un 79 a 83 % en peso de poliepóxidos de alto peso molecular reticulados con aminas. En el caso de a) a c) asciende el aumento de volumen irreversiblemente fijado a 360 cm<sup>3</sup> a 320 cm<sup>3</sup>, es decir que la matriz
- 30.



- se aumenta en la reacción de superficie interfase en aproximadamente un 48 hasta aproximadamente un 43 % en volúmen. Las espumas duras de células abiertas obtenidas son adecuadas para el aislamiento del sonido y para la fabricación de filtros de aire y de aceite resistentes a los productos químicos.
- 5.

### Ejemplo 3

- Se trabaja como descrito en el ejemplo 1 y 2, se emplean sin embargo como matrices otros materiales espumados de poliuretano que se prepararon como sigue:
- 10.
- a) Se mezclan 100 partes en peso de un poliéster ramificado, de dietilenglicol, trimetilolpropano y ácido adípico del índice OH-62, 3 partes en peso de un acelerador (adipinato de la N-dietiletanolamina) y 3,6 partes en peso de agua. A esta mezcla se agregan 42,5 partes en peso de una mezcla de isómeros, compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato, y se mezcla íntimamente con un agitador de alto número de revoluciones. El material espumado posee un peso específico de 43 g/m<sup>3</sup>.
- 15.
- b) Las partes en peso de un propilenglicolpoliéter ramificado del índice OH 56 (= trimetilolpropano como molécula iniciadora), 4 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un estabilizador de silicona, 0,2 partes en peso de dimetilbencilamina como catalizador y 0,27 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido 2-etilcaproico se mezclan con 46 partes en peso de la misma mezcla de poliisocianato como descrito en el ejemplo 1, con un agitador de altas revoluciones. Peso específico 25 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
- c) 100 partes en peso de un politioéter de tiodiglicol y
- 25.
- 30.



5. trietilenglicol (70:30) del índice OH- 74, 3 partes en peso del adipinato de la N-dietilepanolamina, 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica), 1,5 partes en peso de agua y 29 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato se mezclan en un agitador de altas revoluciones. Peso específico 73 kg/m<sup>3</sup>.
10. d) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se obtuvo de 100 partes en peso de un poliacetal de trietilenglicol, 1,4-butandiol monooxi-etilado y formaldehído (índice OH 70) 2,5 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,2 partes en peso de dibutildilaurato de estaño II, 2 partes en peso de dietilamina
15. oleica y 1,5 partes en peso de agua, así como 41 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Peso específico 68 kg/m<sup>3</sup>.
20. e) Se emplea como matriz un material espumado de poliuretano elástico que se obtuvo de 100 partes en peso de un butandiol-1,4-policarbonato bis-hidroxialquilado del índice OH 63, 1,5 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,2 partes en peso de dibutillaurato de estaño-II, 2 partes en peso de dietilamina oleica, 2,6 partes en peso de
25. agua así como 43 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato y que posee un peso específico de 38 kg/m<sup>3</sup>.
30. f) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se ha obtenido como indicado, en el ejem



- plo 1, con mayor cantidad de catalizador, en cuya preparación se emplea, sin embargo, como poliisocianato el hexametilendisocianato. Peso específico 42 kg/m<sup>3</sup>.
- g) Como matriz se emplea un material de poliuretano elástico que se prepara como indicado en el ejemplo 1, en cuya preparación se emplea sin embargo tri-(isocianato-hexil)-biuret, isoforondisocianato y m-xilidendiisocianato en proporción 3:1:2. Peso específico 48 kg/m<sup>3</sup>.
5. h) Se emplea una lámina espumada de poliuretano duro en la que su abertura de células se aumentó por cm<sup>2</sup> de la lámina por vía mecánica mediante presión perpendicular con una placa metálica provista de agujas a unas 30 células cilíndricas por cm<sup>2</sup> del folio.
10. i) Se emplea un cubo de espuma dura como matriz, cuyo componente polioli se obtuvo según la patente alemana 1 049 094 de un mol de urea, 3 moles de formaldehído, 0,5 moles de hexantriol y 1 mol de tripropilenglicol, que posee grupos N-metilólicos activos y con 48 partes en peso de una mezcla de isómeros, compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluidendisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluidendisocianato sin adición de agua. Por condensación de los grupos N-metilólicos activos entre sí se suministra el agua para la reacción de fermentación, así como por descarboxilización de los N-metiloluretanos. La
15. espuma dura posee un peso específico de 68 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
- 25.

Todas las matrices se cargan, en forma de cubos, con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm, con 100 partes en peso de una solución al 74 % del bisfenol-bis-cianato en tricloroetileno y a continuación se gasifica como descrito en el ejemplo 1 y 2 con vapores de etilendiamina a

30.



- 1 Torr. En todos los casos a) a h) se obtienen materiales espumados duros de células abiertas que se componen de un 58 a 78 % en peso de poliimino carbonatos de alto peso molecular. El aumento de volumen fijado irreversiblemente en las matrices en la reacción de superficie interfase asciende:
- 5.
- |     |           |           |           |          |
|-----|-----------|-----------|-----------|----------|
| a)  | 46 Vol.-% | f)        | 34 Vol.-% |          |
| b)  | 49 Vol.-% | g)        | 32 Vol.-% |          |
| c)  | 39 Vol.-% | h)        | 10 Vol.-% |          |
| 10. | d)        | 31 Vol.-% | i)        | 8 Vol.-% |
|     | e)        | 36 Vol.-% |           |          |

referido al volumen de la matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 4

15. Se emplea de nuevo como matriz el material espumado de poliuretano elástico del ejemplo 1 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 26 partes en peso) pero su carga y la poliadición iniciada a continuación se efectúa con los siguientes componentes:

- |     |    |   |
|-----|----|---|
|     | a) | 26 partes en peso de tetraetilenpentamina |
| 20. | b) | 26 partes en peso de m-xilidendiamina.    |

- Las matrices así cargadas se gasifican a 200 Torr en el aparato descrito en el ejemplo 1 con un gas de formaldehído anhidro y acrilnitrilo gaseoso, en el transcurso de 3 horas, y a continuación se libera en vacío de los monómeros. En el caso de a) se obtiene un material espumado combinado duradero, de células abiertas, que en aproximadamente un 50 % en peso se compone de poliaminas cianetiladas, reticuladas, en el caso de b) se ha formado una espuma dura de células abiertas. El aumento de volumen irreversiblemente fijado asciende en a) a un 45 % en
- 25.
- 30.



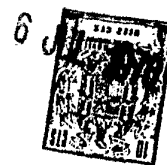
volúmen y en b) a un 42 % en volúmen, referido al volúmen de la matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 5

- Se procede como en el ejemplo 4 y la carga de la matriz se efectúa como una mezcla de 14,6 partes en peso de ácido adípico y 12 partes en peso de un semiéster etilenglicólico del ácido maleico, disuelto en alcohol etílico. A continuación se seca el cubo en vacío y a 400 Torr se gasifica en el transcurso de 3 horas con metoximetilisocianato. Después se libera a 60°C del metoximetilisocianato monómero. Se obtiene una espuma dura de células abiertas que en aproximadamente un 55 % en peso se compone de poliamidas insolubles enlazadas con metileno y que posee grupos metoximetiléter. El aumento de volúmen fijado irreversiblemente asciende a un 39 % en volúmen, referido al volúmen de la matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.

#### Ejemplo 6

- Se procede como en el ejemplo 5 y la carga del cubo se efectúa con 11 partes en peso de dimetilfosfito disuelto en 40 partes en peso de cloruro metilénico. A continuación se libera el cubo en vacío y a temperatura ambiente del cloruro metilénico y a unos 300 Torr se gasifica con cloro gaseoso. Después de 2 horas se obtiene una espuma dura de células abiertas que en aproximadamente un 50 % en peso se compone de cristales íntimamente enmarañados del producto de adición de cloral y dimetilfosfito. El aumento de volúmen fijado irreversiblemente del material espumado de células abiertas asciende a un 42 % en volúmen, referido al volúmen de la matriz empleada de



750 cm<sup>3</sup>. **377248**

Ejemplo 7

Los cubos de material espumado de poliuretano empleados en el ejemplo 1 con las dimensiones 15 cm x 10

5. cm x 5 cm (= 26 partes en peso) se cargan en cada caso con soluciones concentradas de los compuestos siguientes:
- a) 12 partes en peso de urea
  - b) 10 partes en peso de tiourea
  - c) 9 partes en peso de ciandiamida
  - 10. d) 8 partes en peso de melamina
  - e) 10 partes en peso de anilina
  - f) 13 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano
  - g) 12 partes en peso de hexametilendiamina
  - h) 14 partes en peso de fenol, 0,2 partes en peso de hidróxido sódico
  - 15. i) 16 partes en peso de bisfenol A, 0,2 partes en peso de hidróxido potásico
  - j) 20 partes en peso de ciclohexanona, 0,3 partes en peso de hidróxido sódico.
20. Las matrices se secan a continuación en vacío a 70°C y en el aparato descrito en el ejemplo 1 se gasifican a 260 Torr y a una temperatura de 70°C con formaldehído anhidro, efectuándose inmediatamente la poliadición bajo formación de compuestos de N-polimetilol, compuestos
25. de C-polimetilol ó bién hexahidrotriacinas que siguen condensando bajo disociación de agua y reticulación. Se obtienen materiales espumados duros de células abiertas con inflamabilidad fuértemente reducida que se puede aumentar más mediante gasificación con cloral y acroleina. Los
30. materiales espumados combinados obtenidos se componen en





liestireno y poliestireno ingertado.

Si el mismo ensayo se efectúa adicionalmente con un 9 % en peso de divinilbenceno y bajo gasificación con SO<sub>2</sub> y acrilnitrilo se obtiene una espuma dura de células abiertas que se compone de poliestireno reticulado y que posee un aumento en volúmen irreversiblemente fijado de un 205 % en volúmen, es decir que el material espumado ha crecido en su volúmen a aproximadamente 3 veces su tamaño.

5.

10.

Ejemplo 9

Los cubos de material espumado de poliuretano empleados en el ejemplo 8 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 26 partes en peso) se cargan con los siguientes componentes de reacción de efecto fuertemente hinchantes:

15.

a) 8 partes en peso de óxido propilénico, 10 partes en peso de epíclorohidrina, 5 partes en peso de fenilgliciléter, 8 partes en peso de un bis-epóxido de 1 mol de bisfenol A y 2 moles de epíclorohidrina y 500 mg de un catalizador de 0,4 partes en peso de cloruro férrico-III y 0,2 partes en peso de un producto de adición de trifluoruro de boro y dimetilformamida.

20.

b) 40 partes en peso de óxido propilénico, 5 partes en peso de óxido etilénico, 20 partes en peso de óxido estirólico, 10 partes en peso de un bisepóxido conteniendo grupos hidroxilo secundarios de 1 mol de bisfenol A y 1,5 moles de epíclorohidrina, y 0,6 partes en peso de la mezcla de catalizador mencionada bajo a).

25.

Las matrices cargadas se gasifican con una corriente de óxidopropilénico-trimetilamina a presión normal y

30.



377248

- después de 20 horas y después de retirar el monómero en vacío se obtienen materiales espumados semiduros que se componen de aproximadamente un 50 % en peso de poliepóxidos polimerizados e inertados. El aumento de volumen irreversiblemente fijado asciende en ambos materiales espumados combinados aproximadamente a un 38 % en volumen referido al volumen de la matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.
- 5.

Ejemplo 10

- La preparación de materiales espumados combinados tenaces, compuestos de poliuretanos y poliamidas, por polimerización aniónica de  $\epsilon$ -caprolactama en la matriz, se efectúa empleando matrices de material espumado de poliuretano térmicamente estable de poliisocianatos alifáticos sustituidos y se efectúa bajo cuidadosa exclusión de oxígeno y dióxido de carbono empleando nitrógeno purísimo.
- 10.
- 15.

- 100 partes en peso de caprolactama líquida purísima, que contiene ligado 140 mg de sodio se pulverizan bajo presión a 135°C a través de una tobera calentada a 180°C sobre 26 partes en peso del material espumado presente en forma de partículas pequeñas con un diámetro de aproximadamente 0,8 cm y que está libre de agua, oxígeno y CO<sub>2</sub>, introduciéndose simultáneamente a través de las partículas de material espumado una corriente de nitrógeno con metilisocianato gaseoso y vapor de caprolactama. A una temperatura de 140°C se inicia una rápida polimerización bajo fuerte variación de las dimensiones de las partículas de material espumado. En 5 minutos se obtienen partículas de material espumado combinado de poliamida-poliuretano que se componen de aproximadamente un
- 20.
- 25.
- 30.



- 78 % en peso de poliamida de alto peso molecular fijado en forma de células abiertas. El aumento de volumen irreversiblemente fijado asciende aproximadamente a un 100 % en volumen, referido al volumen de la matriz inicial de 750 cm<sup>3</sup>.
- 5.

- Si las partículas de la matriz de poliuretano no se emplean totalmente libres de oxígeno, libres de agua y sin enjuagar varias veces con nitrógeno transcurre la polimerización en forma lenta y en la mayoría de los casos se inhibe totalmente.
- 10.

#### Ejemplo 11

- Una mezcla de 45 partes en peso de ciclopentadieno y 45 partes en peso de dicitlopentadieno se impregnan en un cubo de material espumado de poliuretano de las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 26 partes en peso).
- 15.
- El material espumado se gasifica a 200 Torr con una corriente de gas de nitrógeno y monocloruro de azufre y después de 3 horas se obtiene un material espumado combinado, semiduro, de células abiertas, sulfuroso, que a continuación se gasifica con una corriente de amoníaco y en vacío se libera de los monómeros. El material espumado combinado de células abiertas se compone aproximadamente de un 60 % en peso de polímeros sulfurosos y posee un aumento en volumen irreversiblemente fijado de aproximadamente un 100 %, referido al volumen de la matriz empleada de 750 cm<sup>3</sup>.
- 20.
- 25.

#### Ejemplo 12

- Se procede como en el ejemplo 8 y se emplean cubos de material espumado de poliuretano de las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 26 partes en peso). Los cubos se
- 30.



cargan en cada caso con las mezclas de monómeros a) a f) con lo que esponjan en pocos segundos.

a) 95 partes en peso de estireno,

b) 80 partes en peso de estireno más 25 partes en

5. pero de metacrilato de metilo,

c) 75 partes en peso de estireno mas 25 partes en peso de acrilnitrilo,

d) 60 partes en peso de estireno, 8 partes en peso de cloruro de vinilo, 7 partes en peso de acrilato de butilo, 4 partes en peso de acetato de vinilo, 9 partes en peso de metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo,

10.

e) 60 partes en peso de estireno, 7 partes en peso de acrilato de butilo, 28 partes en peso de un semiéster de 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de trietilen-glicol,

15.

f) 40 partes en peso de estireno, 45 partes en peso de un semiamida de 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de di-n-butilamina.

Todas las mezclas de monómeros contienen tres partes en peso de una pasta al 35 % de óxido dibenzofílico como catalizador. Las matrices hinchadas y cargadas se gasifican bajo exclusión total de oxígeno por irradiación con una lámpara de ultravioleta e infrarrojo a 60°C con una corriente de cloruro de vinilo, que contiene huellas de dióxido de azufre. Después de 15 horas ha terminado la reacción de interfase. Se obtienen materiales espumados combinados de células extremadamente abiertas que se componen de más de un 78 % en peso de monómeros polimerizados, copolimerizados y copolimerizados de inger-

20.

25.

30.

to de la composición mencionada bajo a) a f). Se encuen-





5. geno y la mezcla de reacción a) se gasifica a 50°C con vapor de etilendiamina con lo que se inicia inmediatamente una poliadición y copolimerización acoplada. La Mezcla de reacción b) se gasifica bajo las mismas condiciones con una corriente de nitrógeno que contiene aproximadamente un 5 % en volúmen de dióxido de azufre.

10. Después de 10 horas ha terminado la reacción interfase y se obtienen materiales espumados combinados duros, de células extremadamente abiertas, que se componen de aproximadamente un 70 % en peso de polímeros polimerizados, copolimerizados en el caso de a) reticulados por reacciones de poliadición. El material espumado combinado a) posee un aumento de volúmen irreversiblemente fijado de un 187 % en volúmen, el material espumado combinado b) un aumento en volúmen irreversiblemente fijado de 145 % en volúmen, en cada caso referido al volúmen de partida de 750 cm<sup>3</sup> de la matriz empleada para la reacción de interfase.

15. Ejemplo 14

20. El cubo de material de poliuretano descrito en el ejemplo 1, con las dimensiones allí descritas (= 26 partes en peso) se carga en cada caso con 26 partes en peso de cloruro cianúrico en solución acetónica, con lo que el material espumado se esponja fuertemente. Las matrices

25. cargadas en el caso de a) a f) en igual forma se hacen reaccionar con los siguientes gases, priméramente a 200 a 400 Torr, a una temperatura de unos 40 a 60°C, para la reacción de interfase:

30.           a) amoniacó           c) etilamina           e) dietilamina  
              b) metilamina       d) dimetilamina       f) n-propilamina



- Las reacciones de condensación se inician inmediatamente bajo aumento de la temperatura de la matriz. Se gasifica de manera que la temperatura de reacción, medido en el centro de las matrices de material espumado,
5. no sobrepase los 65°C y después de 5 horas se termina la gasificación durante 1 hora a presión normal y a continuación durante 1 hora a 900 Torr. A continuación se retiran las pequeñas cantidades de acetona y amina por evacuación. En el caso de a) a f) se obtienen materiales
10. espumados combinados que esencialmente están cargados con los productos de condensación de 1 mol de cloruro cianúrico y 2 moles de las aminas empleadas, y además con agujas enmarañadas de los correspondientes hidroccloruros amínicos. Los aumentos en volumen irreversiblemente fijados que se obtienen de las variaciones de dimensiones
15. medidas asciende a:
- |              |              |
|--------------|--------------|
| a) 34 Vol.-% | d) 39 Vol.-% |
| b) 38 Vol.-% | e) 40 Vol.-% |
| c) 44 Vol.-% | f) 45 Vol.-% |
20. Si los materiales espumados a) a f) de células abiertas se lavan con agua fría, se liberan de los hidroccloruros amínicos contenidos y se secan en vacío, se obtienen materiales espumados duros de células abiertas en los cuales están acumulados aproximadamente un 30 a 45 %
25. en peso de sustancias de bajo peso molecular de efecto herbicida. Si el cloruro cianúrico se sustituye por tricloro- y tetracloropirimidina se obtiene, después de realizar las reacciones de condensación con amoniaco ó bien etilamina, unos materiales espumados de depósito, de células
30. abiertas, clorados, que contienen condensados de



377248

bajo peso molecular con un aumento en volúmen irrevocablemente fijado de aproximadamente un 35 % en volúmen, referido al volúmen de la matriz empleada de 750 cm<sup>3</sup>.

Ejemplo 15

5. Se procede como descrito en el ejemplo 14 y la carga de los cubos de material espumado de poliuretano se efectúa libre de humedad con las siguientes mezclas en cloruro metilénico y trietilamina como disolventes:
- a) 26 partes en peso de bis-cloroformiato de 2 moles de fosgeno y hexandiol.
  - b) 20 partes en peso de cloruro bis-carbámico de 1 mol de hexametilendiisocianato y 2 moles de hidrógeno clorado.
  - c) 24 partes en peso del cloruro bis-carbámico de 1 mol de N,N'-ciclohexil-hexametildiamina y 2 moles de fosgeno.
  - d) 28 partes en peso de anhídrido metilhexahidrotálico.
  - e) 25 partes en peso de dicloruro adípico.
  - f) 24 partes en peso de dicloruro isoftálico.
  - g) 22 partes en peso de tereftalato de dimetilo.
  - h) 28 partes en peso de tereftalato de bis-hidroxietilo.
- Las matrices cargadas con los mencionados participantes en la reacción se gasifican a 14 Torr a una temperatura de 40 a 70°C con etilendiamina, se varía la presión de vapor de diamina entre 14 Torr a 780 Torr aproximadamente 5 veces en el transcurso de 5 horas y a continuación se retira en vacío la etilendiamina sin reaccionar. Después de lavar los materiales espumados con agua se obtienen ma

377248<sup>102</sup> -



teriales espumados combinados semi duros hasta duros que se componen de aproximadamente un 50 % de policondensados fijados y que muestran los siguientes aumentos en volumen reversiblemente fijados, referidos al volumen inicial de la matriz (= 750 cm<sup>3</sup>).

5.

- |              |              |
|--------------|--------------|
| a) 58 Vol.-% | e) 39 Vol.-% |
| b) 54 Vol.-% | f) 29 Vol.-% |
| c) 59 Vol.-% | g) 25 Vol.-% |
| d) 34 Vol.-% | h) 24 Vol.-% |

10.

Ejemplo 16

Este ejemplo muestra el sorprendente hallazgo de que hasta los gases agresivos como el fosgeno se pueden emplear para la reacción de interfases según la presente invención no siendo atacada ó dañada la matriz empleada en su estructura e incoloridad.

15.

La matriz de material espumado de poliuretano empleada en el ejemplo 1 (= 26 partes en peso) con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm se carga con una mezcla de 24 partes en peso de bisfenol A y 100 partes en peso de lejía sódica acuosa al 10 %, a 60° C y se enfría atravesando el bisfenol A ó bien las sales sódicas proporcionalmente en cristales enmarañados el material espumado celular y atravesando parcialmente las paredes de las láminas, de manera que ya durante el proceso de carga se

20.

25.

aumenta la apertura de células de la matriz. En una copa se gasifica la matriz, que en su centro contiene introducido un termómetro, empezando a 20 Torr, con fosgeno con lo que la temperatura interior en la matriz aumenta a unos 40° C. Se deja aumentar la presión a 500 Torr, se reduce el vacío con la alimentación de fosgeno estrangula

30.



da de nuevo a 20 mm y en el transcurso de 3 horas se procede varias veces en la forma descrita haciendo reaccionar el fosgeno a presiones variables en la reacción interfase. A continuación se retiran las huellas de fosgeno en vacío y la matriz modificada con policarbonatos se gasifica con amoniaco, con lo que los grupos finales clorocarbonilo se transforman en grupos uretano.

Aunque al principio de la reacción ni el medio acuoso-alcalino ni el bisfenol A actúan en forma esponjante sobre la matriz actúan los policarbonatos que se forman fuertemente aumentadores de las dimensiones. El material espumado crece en su dimensiones bajo aumento continuo de sus células abiertas. Terminada la reacción interfase se retira la sal común formada, lavando varias veces el material espumado combinado con agua y después de secar en vacío se obtiene una espuma blanca de poliuretano-policarbonato que en comparación con la matriz muestra las siguientes variaciones de forma:

Matriz: 15 cm x 10 cm x 5 cm = 750 cm<sup>3</sup>  
 Producto final: 16,8 cm x 11,4 cm x 5,7 cm = 1010 cm<sup>3</sup>

El aumento en volumen irreversiblemente fijado asciende por lo tanto a aproximadamente 260 cm<sup>3</sup>, es decir, que el aumento en volumen proporcional es de aproximadamente un 35 % referido al volumen de la matriz empleada. El material espumado obtenido es sorprendentemente más blando al tacto que la matriz.

Procediendo según las indicaciones de este ejemplo, pero sustituyendo el cubo por partículas de material espumado de poliuretano y empleando adicionalmente 5 partes en peso de un bisfenol tetrafuncional, prolongado a



- través de grupos metilénicos, se obtiene un material de poliuretano con una proporción de policarbonato fuertemente reticulada. Por aglutinación de las partículas con un poliéster de diisocianato de 2 moles de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 1 mol de un poliadipinato de etilenglicol del peso molecular promedio 2000 y ulterior reacción con humedad del aire, se obtienen materiales espumados combinados de alta calidad, de células abiertas con excelentes propiedades aisladoras del sonido.
- 5.
10. Aumentando la proporción de policarbonato de manera que el material espumado combinado contenga sólidamente fijado aproximadamente un 85 % en peso de policarbonatos se obtienen materiales espumados combinados duros de células abiertas, cuyo volumen irreversiblemente fijado asciende aproximadamente a un 100 % en volumen del volumen de la matriz empleada (= 750 cm<sup>3</sup>).
- 15.

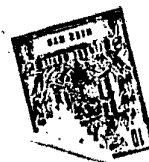
Ejemplo 17

- La carga de las matrices de material espumado de poliuretano del ejemplo 16 se efectúa con las siguientes sustancias solubles de alto peso molecular:
- 20.
- a) 20 partes en peso de un poliéster fuertemente ramificado de ácido ftálico y trimetilolpropano (OH-% = 8,5) disuelto al 30 % en acetato de etilo.
- b) 20 partes en peso de un poliuretano de alto peso molecular de un éster mixto de ácido adípico-glicol etilénico-glicol neopentílico-glicol dietilénico (índice OH 56) y 1-metilbenceno-2,4-diisocianato.
- 25.
- c) 20 partes en peso de un poliuretano de alto peso molecular compuesto de los componentes mencionados bajo b), pero en base de hexametildisocianato.
- 30.



- d) 20 partes en peso de una dispersión de poliuretano con N-metildietanolamina incorporada (5 % en peso).
- e) 20 partes en peso de una poliurea de alto peso molecular de 1 mol de hexametildiisocianato y 1 mol de N,N'-diisopropilhexametildiamina.
5. f) 20 partes en peso de una politiourea de hexametildiamina y sulfuro de carbono.
- g) 20 partes en peso de un poliacetal ramificado de 1 mol de trietilenglicol, 1 mol de glicerina y 1 mol de 2,3-dibromobutendiol.
10. h) 20 partes en peso de una polihidantoína soluble en cloruro metilénico que se preparó de 4,4-diisocianatodifenilmetano y bis-glicinéster aromáticamente sustituido.
15. i) 20 partes en peso de un poliisocianurato-poliuretano de 1 mol de N,N',N''-trisisocianatohexilisocianurato y 3,5 moles de hexandiol.
- j) 20 partes en peso de una  $\alpha, \omega$ -diurea obtenida de  $\alpha, \omega$ -diisocianatohexiluretano-polióxietileno del peso molecular promedio 2000 y amoníaco.
20. k) 20 partes en peso de una  $\alpha, \omega$ -diurea de un  $\alpha, \omega'$ -diisocianatohexiluretano poliacetal de trietilenglicol y formaldehído.
- l) 20 partes en peso de una amida poliéster de ácido adípico, etilanolamina y dietilenglicol (índice OH 82).
25. A continuación se procede como descrito en el ejemplo 16, se sustituye sin embargo la corriente de gas de fosgeno por gas de formaldehído anhidro que tiene un contenido en ácido fórmico de un 0,05 %. Se efectúa la
30. reacción interfase priméramente a 20 a 60 Torr y se aumen

377248



- ta la presión a continuación en el transcurso de 2 horas a 740 Torr. Terminada la reacción interfase, que se presenta bajo reticulación de los participantes en carga mencionados bajo a) a l) bajo el efecto catalítico del ácido fórmico se transforma el formaldehído monómero dentro de las células de la matriz por gasificación con amoníaco en hexametilen tetraamina. Se obtienen materiales espumados combinados semiduros, de células totalmente abiertas, que se componen de más de un 50 % en peso de
5. poliésteres reticulados, poliuretanos, poliisocianurato-  
10. -poliuretanos, poliúreas, poliacetales ininflamables, poliesteramidas, polihidantoinas ó politioúreas y que muestran el siguiente aumento en volumen irreversiblemente fijado, referido al volumen de la matriz empleada (= 750 cm<sup>3</sup>).
15. a) 69 Vol.-% g) 33 Vol.-%  
b) 72 Vol.-% h) 28 Vol.-%  
c) 55 Vol.-% i) 25 Vol.-%  
d) 33 Vol.-% j) 30 Vol.-%  
20. e) 45 Vol.-% k) 34 Vol.-%  
f) 42 Vol.-% l) 29 Vol.-%

Ejemplo 18

La carga de las matrices de material espumado de poliuretano del ejemplo 16 se efectúa para la realización de las reacciones de interfase de desarrollo oxidativo con los siguientes participantes en la reacción:

25.

- a) 20 partes en peso de 0,0'-dimetilfenol, disueltos en 30 partes en peso de piridina anhidro, 0,2 partes en peso de cloruro de cobre-I, 0,2 partes en peso de cloruro de cobre-II.
- 30.



5. b) 20 partes en peso de un glicérido de ácido graso de aceite de linaza que en promedio posee un grupo OH libre y que se ha reaccionado con 1-metilbenceno-2,4-diisocianato al bis-uretano, 0,4 partes en peso de naftenato de cobalto.

10. c) 20 partes en peso de una mezcla de 5 partes en peso de anilina, 5 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano, 5 partes en peso de o-aminofenol, 5 partes en peso de p-fenilendiamina y 15 partes en peso de un  $\alpha, \omega$ -diaminopoliuretano de alto peso molecular del peso molecular promedio 2000, que se obtuvo de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxipolipropilenglicol lineal por reacción con p-nitrofenilisocianato y ulterior hidrogenación. Esta mezcla contiene adicionalmente 40 partes en peso de trietilemina anhidro, 0,2 partes en peso de cloruro de cobre-I y 0,4 partes en peso de cloruro de cobre-II.

20. Las matrices esponjadas se gasifican a presión normal en el transcurso de varias horas a temperatura ambiente y más tarde a 80°C con aire, con lo que ya después de breve tiempo se presenta el aumento de las moléculas oxidativo y los materiales sólidos coloreados formados refuerzan las matrices con células abiertas. Los materiales espumados combinados amarillentos hasta negro-marrón contienen polifenilóxidos y colorantes polímeros, se fijan completamente libres de polvo y muestran los siguientes aumentos en peso irreversiblemente fijados, referido al volumen de la matriz empleada (= 750 cm<sup>3</sup>).

30. a) 48 Vol.-%  
b) 52 Vol.-%  
c) 38 Vol.-%

377248



Ejemplo 19

- Se efectúa la carga de un cubo de material espumado de poliuretano del ejemplo 1 con 80 partes en peso de un compuesto de adición líquido de 1 mol de trietilamina y 3 moles de ácido fórmico y la matriz se gasifica a 95°C con dióxido de azufre a presión normal. La reducción del dióxido de azufre a azufre se inicia inmediatamente. En el transcurso de unas 3 horas se fijan 10 partes en peso de azufre libres de polvo en la matriz. A continuación se lava el material espumado combinado que se compone de aproximadamente un 29 % en peso de azufre fijado con células abiertas, con agua, se libera del agente de reducción en exceso y se seca en vacío. Posee un aumento en volumen irreversiblemente fijado de un 28 % en volumen y tiene una ininflamabilidad superior a la de la matriz.

Ejemplo 20

- Cubos de material espumado de poliuretano del tamaño y de la composición química como se ha mencionado en el ejemplo 1 se cargan, en cada caso, con los siguientes ácidos inorgánicos orgánicos:
- a) 20 partes en peso de ácido fosfórico, 80 partes en peso de agua,
  - b) 20 partes en peso de ácido fosforoso, 80 partes en peso de agua,
  - c) 5 partes en peso de ácido sulfúrico acuoso y 15 partes en peso de ácido fosfórico acuoso, 80 partes en peso de agua,
  - d) 20 partes en peso de ácido oxálico, 80 partes en peso de agua,



- e) 20 partes en peso de ácido antimoniltárrico en 80 partes en peso de agua,
- f) 20 partes en peso de ácido acrílico monómero en 80 partes en peso de agua,
5. g) 10 partes en peso de ácido poliacrílico en 80 partes en peso de agua,
- h) 20 partes en peso de un copolímero de ácido acrílico, metacrilamida y anhídrido maleico y estireno (2:1:0,5:0,5).
10. A continuación se gasifican las matrices, bajo eliminación simultánea del agua, a 2 Torr con amoniaco y en el transcurso de 6 horas se aumenta la presión de amoniaco a 760 Torr. Se obtienen materiales espumados combinados que tienen las células totalmente abiertas y que contienen más de un 50 % en peso de las sales amónicas correspondientes. Estos muestran en siguiente aumento en volumen irreversiblemente fijado, referido al volumen inicial de la matriz ( $= 750 \text{ cm}^3$ ):
- |     |              |              |
|-----|--------------|--------------|
|     | a) 27 Vol.-% | e) 24 Vol.-% |
| 20. | b) 25 Vol.-% | f) 29 Vol.-% |
|     | c) 15 Vol.-% | g) 25 Vol.-% |
|     | d) 31 Vol.-% | h) 33 Vol.-% |

- Los materiales espumados combinados d) y e), el oxalato amónico y la sal amónica del ácido antimoniltárrico son incombustibles, mientras la matriz posee una elevada velocidad de combustión.
- 25.

#### Ejemplo 21

- Como matriz se emplea el material espumado de poliuretano descrito en el ejemplo 1, 26 partes en peso del material espumado se gasifican en forma de partículas del
- 30.



diámetro de unos 6 a 7 mm en un tubo de reacción simultáneamente con amoníaco y dióxido carbono anhidro en contracorriente, formándose espontáneamente carbaminato amónico que se fija en la matriz de material espumado de poliuretano en una cantidad de hasta un 75 % en peso.

5. Las partículas se dilatan y se observa un aumento en volumen irreversiblemente fijado de aproximadamente un 50 % en volumen, referido a las partículas de material espumado de poliuretano empleadas. Los materiales espumados que contienen carbaminato amónico en tan alta cantidad ceden al ser incorporados en la tierra en amoníaco con una lentitud considerablemente mayor en comparación con el carbaminato amónico pulverizado inestable.
- 10.

Ejemplo 22

15. Como matriz se emplea el material espumado de poliuretano descrito en el ejemplo 1, con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 750 cm<sup>3</sup>). Los cubos (26 partes en peso) se cargan con los siguientes componentes de reacción:
20. a) 30 partes en peso de cloruro de calcio, 40 partes en peso de agua,
- b) 20 partes en peso de cloruro de magnesio, 8 partes en peso de óxido de magnesio, 60 partes en peso de agua, 5 partes en peso de una dispersión de poliuretano catiónica en agua (al 30 %),
25. c) 10 partes en peso de cloruro de calcio, 10 partes en peso de cloruro de magnesio, 5 partes en peso de una dispersión catiónica de poliuretano (al 30 % en agua),
- d) 50 partes en peso de una solución al 30 % de silicato de sodio, 2 partes en peso de óxido de calcio,
- 30.





Ejemplo 23

Se procede como en el ejemplo 22 y se emplean los cubos de material espumado de poliuretano elástico mencionado en el ejemplo 1. La carga de las matrices se

5. efectúa priméramente con los siguientes componentes:

a). 10 partes en peso de un dióxido de titanio finamente pulverizado suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en volúmen de un latex de caucho acuoso aproximadamente al 40 %, y 5 partes en peso de óxido de calcio.

10.

b) 10 partes en peso de ácido silícico finamente pulverizado, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso de poli-2-clorobutadieno, aproximadamente al 40 %, 5 partes en peso de hidróxido de magnesio.

15.

c) 10 partes en peso de un óxido de aluminio finamente pulverizado, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso al 40 % de copolímeros de acrilnitrilo, estireno y butadieno, 5 partes en peso de hidróxido de bario,

20.

d) 10 partes en peso de trióxido de antimonio, suspendidos en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso, aproximadamente al 42 % de poli-2-clorobutadieno, 5 partes en peso de hidróxido de cinc,

25.

e) 10 partes en peso de sulfato de bario, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso, aproximadamente al 40 %, de polidimetil silixano, 5 partes en peso de hidróxido de aluminio,

30.

f) 10 partes en peso de hidrogenofosfato amónico



fínamente pulverizado, suspendido en 60 partes en volúmen de metanol, 5 partes en peso de titanato de tetrabu-tilo,

5. g) 10 partes en peso de hidrogenofosfato de amonio fínamente pulverizado suspendidos en 60 partes en volúmen de acetona que contiene disueltas 8 partes en peso de acetato de celulosa, 5 partes en peso de hidróxido de estaño-II,

10. h) 10 partes en peso de trióxido de antimonio suspendidos en 60 partes en volúmen de tolueno que contiene disueltas 8 partes en peso de un caucho clorado,

15. Todas las matrices se gasifican a continuación bajo eliminación simultanea del agua a 3 Torr con dióxido de azufre. En todos los casos a) a h) se obtienen materiales espumados combinados con elevada ininflamabilidad, óxidos metálicos fijados con células abiertas y sulfitos metálicos con una excelente estabilidad a la putrefacción. Los aumentos en volúmen fijados irreversiblemente determinados asciende a:

- |     |              |              |
|-----|--------------|--------------|
| 20. | a) 8 Vol.-%  | e) 7 Vol.-%  |
|     | b) 9 Vol.-%  | f) 8 Vol.-%  |
|     | c) 10 Vol.-% | g) 10 Vol.-% |
|     | d) 9 Vol.-%  | h) 9 Vol.-%  |

Ejemplo 24

25. Se emplean los cubos de material espumado de poliuretano descritos en el ejemplo 1 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 750 cm<sup>3</sup>, 26 partes en peso) y la carga se efectúa con los siguientes componentes de reacción de alto peso molecular:

30. a) Solución de poliestireno con un 4 % en peso de



de acrilamida polimerizada (= 20 partes en peso de materia sólida).

5. b) Solución de polibutadieno con un 2 % en peso de metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo copolimerizado (= 20 partes en peso de sustancia sólida).

c) Latex de policloropreno con un 3 % en peso de metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo copolimerizado (= 20 partes en peso de materia sólida).

10. d) Solución de poliamida de una poliamida mixta de caprolactama, hexametilendiamina y ácido adípico en butanol acuoso al 90 % (= 20 partes en peso de materia sólida).

15. e) Solución de un copolímero de etileno-acetato de vinilo inicialmente saponificado (= 8 % OH) (= 20 partes en peso de materia sólida).

f) Dispersión de un copolímero de cloruro de vinilo-etileno-metacrilamida como latex (= 20 partes en peso de materia sólida).

20. g) Latex de poliuretano de un poliéster de ácido adípico, glicol etilénico, glicol neopentílico, hexametilendiisocianato, N-metil-dietanolamina (= 20 partes en peso de materia sólida).

h) Acrilnitrilo, butadieno, latex de estireno-acrilamida (= 20 partes en peso de materia sólida).

25. En todos los casos a) a h) se retira el agua ó bien el disolvente orgánico a 2 a 10 Torr bajo gasificación simultanea de las matrices cargadas con formaldehído gaseoso que se ha diluido con dióxido de carbono ó nitrógeno en proporción de aproximadamente 1:1, iniciándose  
30. una reticulación coagulante ó bien precipitación de los



polímeros en las matrices. Se obtienen materiales espumados semiduros de células abiertas que se componen de aproximadamente un 50 % en peso de polímero reticulado de células abiertas y fijados libre de aglutinante.

5. Se determinan las dilataciones de volumen irreversiblemente fijadas siguientes:

- a) 25 Vol.-%
- b) 22 Vol.-%
- c) 19 Vol.-%
- d) 17 Vol.-%
- e) 20 Vol.-%
- f) 24 Vol.-%
- g) 17 Vol.-%
- h) 24 Vol.-%

Ejemplo 25

Los cubos de materia de poliuretano empleadas en el ejemplo 1 en las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 26 partes en peso) se cargan en la primera fase en cada caso con soluciones o suspensiones de los siguientes participantes de reacción, que contienen grupos hidroxilo y grupos amino, en acetato de etilo:

- a) 9 partes en peso de 1,4-butilenglicol.
- b) 11 partes en peso de hexandiol.
- 20. c) 5 partes en peso de N,N-dimetilhidrazina e hidrato de hidrazina (2:1).
- d) 6 partes en peso de N,N-bishidroxietilhidrazina.
- e) 8 partes en peso de la sal ácido fórmico de 2 moles de ácido fórmico y 1 mol de hexametildiamina.
- 25. f) 18 partes en peso de hexametildiurea.
- g) 11 partes en peso de la sal líquida de 1 mol de m-xilendiamina y 2 moles de ácido fórmico.
- h) 17 partes en peso de dihidrazida del ácido adípico.
- 30. pico.



- 1) 15 partes en peso de un tipo de resol conteniendo grupos metilólicos obtenido de 1 mol de fenol y 5 moles de formaldehido en presencia de trimetilhexahidro triazina.
- 5.
  - j) 9 partes en peso de etanolamina.
  - k) 6 partes en peso de N-metildietanolamina.
  - l) 30 partes en peso de una bis-cetimina de 2 moles de ciclohexanona y 1 mol de hexametilendiamina.
  - m) 17 partes en peso de una resina de ciclohexanona-formaldehido de 1 mol de ciclohexanona y 3 moles de formaldehido que se obtuvo con trimetilhexahidrotriazina como catalizador.
- 10.
  - n) 7 partes en peso de trimetilolmelamina y 2 partes en peso de dimetilolurea.
- 15.
  - o) 8 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de caprolactama y 1 mol de hidrazina.
  - p) 12 partes en peso de hidroquinona nishidroxietilada.
  - q) 15 partes en peso de benzoquinona.
- 20.
 

Todas las muestras se gasifican bajo las condiciones del ejemplo 24 con formaldehido a 70 C, seguido de poliadición y condensación bajo disociación de agua. Se obtienen materiales espumados combinados de células totalmente abiertas que muestran los siguientes aumentos en volumen irreversiblemente fijados:
- 25.
 

a) 20 Vol.-%	i) 28 Vol.-%
b) 24 Vol.-%	j) 19 Vol.-%
c) 30 Vol.-%	k) 17 Vol.-%
d) 28 Vol.-%	l) 39 Vol.-%
- 30.
 

e) 35 Vol.-%	m) 35 Vol.-%
--------------	--------------



- |              |              |
|--------------|--------------|
| f) 24 Vol.-% | n) 25 Vol.-% |
| g) 19 Vol.-% | o) 18 Vol.-% |
| h) 20 Vol.-% | p) 22 Vol.-% |

Ejemplo 26

5. Un cubo de material espumado de poliuretano del ejemplo 25 con las dimensiones allí indicadas se carga con 60 partes en peso de butadiensulfón cristalizado finamente molturado y 2 partes en peso de  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutironitrilo y la matriz se calienta bajo una presión de nitrógeno de 3 atmósferas a 95°C. Después de 3 horas se evacua y con agua se extrae el butadiensulfón sin reaccionar. Se obtiene un material espumado combinado semiduro de células abiertas que se compone en aproximadamente un 55 % en peso de polibutadien sulfón altamente molecular.
10. El aumento de volumen irreversiblemente fijado del material espumado asciende a un 59 % en volumen referido al volumen de la matriz empleada (= 750 cm<sup>3</sup>).
- 15.

Ejemplo 27

20. Se procede como descrito en el ejemplo 1 y se emplea el cubo de material espumado de poliuretano allí descrito con las mismas dimensiones (= 26 partes en peso).

- La carga del cubo se efectúa en los casos a) hasta g) con 30 partes en peso de una solución acuosa al 15 % de nitrato de plata. Las reacciones de iones interfase se realizan con los siguientes gases a 20 Torr.
- 25.

- a) Hidrógeno clorado.  
 b) Tricloruro de fósforo.  
 c) Oxicloruro de fósforo.  
 d) cloruro tionílico.  
 30. e) Cloruro sulfurílico.

377248



- f) Tetracloruro de titanio.
- g) Tetracloruro de silicio.
- h) Hidrógeno bromado.

5. Se obtienen materiales espumados combinados de células totalmente abiertas en los cuales la proporción de cloruro de plata cristalina se ha fijado sin polvo alguno y que está presente con células abiertas con un 35 a 40 % en peso aproximadamente. Después de extenuo lavando con agua y secar en vacío poseen los materiales

10. espumados combinados de cloruro de plata una alta sensibilidad a la luz. Muestran los siguientes aumentos en volumen irreversiblemente fijados, referidos al volumen de la matriz empleada de 750 cm<sup>3</sup>.

- |     |              |              |
|-----|--------------|--------------|
|     | a) 15 Vol.-% | e) 16 Vol.-% |
| 15. | b) 18 Vol.-% | f) 14 Vol.-% |
|     | c) 19 Vol.-% | g) 18 Vol.-% |
|     | d) 14 Vol.-% |              |

Ejemplo 28

20. Se emplea la matriz descrita en el ejemplo 1 y la carga se efectúa en cada caso con los siguientes componentes de reacción con cloruro metilénico:

- a) 20 partes en peso de hexametildiamina y 4 partes en peso de sulfato de cobre.
- b) 20 partes en peso de benzoquinona.
- 25. c) 20 partes en peso de m-xilendiamina.
- d) 20 partes en peso de estearilisocianato.
- e) 20 partes en peso de un poliuretano de poliéter ramificado con grupos feniluretano en la posición final (peso molecular 4000).
- 30. f) 20 partes en peso de un poliuretano con grupos



de butanonoxima en posición final (peso molecular 4000).

g) 20 partes en peso de un poliuretano de 1,4 moles de 2,3-dibromobutendiol y 1-metilbenceno-2,4-diisocianato.

5. h) 20 partes en peso de un diuretano de 2 moles de hexacloroisopropanol y 1 mol de 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

i) 20 partes en peso de un poliuretano de 1,5 moles de bisfenol A y 1 mol de hexametildisocianato.

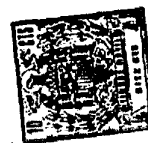
10. En el caso de a) se gasifica con dióxido de carbono, en el caso b) con amoníaco, en el caso c) con sulfuro de carbono, en el caso d) con ácido fórmico y en los casos e) a i) con vapores de etilendiamina.

15. Se obtienen materiales espumados combinados de células totalmente abiertas en los cuales están fijadas sales ácido carbónicas polímeras (a), condensados de benzoquinona-amoniaco en forma de grafito (b), sales poliditio-carbámicas (c), N-formil-estearilamina (d) y poliuretano poliúreas de alto peso molecular (e a i) con células abiertas aproximadamente en un 50 a 60 % en peso. Estas muestran los siguientes aumentos en volumen irreversiblemente fijados, referido al volumen de la matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.

	a) 34 Vol.-%	f) 27 Vol.-%
25.	b) 38 Vol.-%	g) 32 Vol.-%
	c) 40 Vol.-%	h) 34 Vol.-%
	d) 22 Vol.-%	i) 25 Vol.-%
	e) 25 Vol.-%	

#### Ejemplo 29

30. Se emplean las matrices de material espumado de



poliuretano mencionadas en el ejemplo 3a en forma de partículas con la sección 0,6 cm (= 26 partes en peso) y el tratamiento se efectúa con las siguientes mezclas dispersadas en acetona:

5. a) 5 partes en peso de ácido fosfórico acuoso al 80 %, 10 partes en peso de componentes de tierra dispersadas (= tierra de jardín), que se compone de aproximadamente un 20 % de partes lavables, un 70 % de componentes arenosos y un 10 % de materias de humus.

10. b) como bajo a), adicionalmente con una mezcla de 8 partes en peso de silicato sódico, aluminato sódico, cloruro de magnesio (1:1:1).

15. c) como bajo a), adicionalmente con 5 partes en peso de un semiéster maleico de anhídrido maleico N-metildietanolamina.

20. En los casos a) a c) se efectúan las reacciones interfase por gasificación con amoniaco y dióxido<sup>de</sup>/carbónico en contracorriente y se gasifica durante varias horas a presión normal. Se obtienen materiales espumados de células abiertas con elevado contenido en carbaminato amónico, bicarbonato amónico y carbonato amónico cuya composición en amoniaco y dióxido de carbono está reducida en comparación con el carbaminato amónico pulverulento.

25. Mediante aminólisis parcial de los segmentos de poliéster en la matriz se aumenta el contenido de nitrógeno de las partículas y adicionalmente se logra una putrefacción más igualada y fácil al emplear los materiales espumados como agentes para mejorar el terreno. Las partículas de material espumado marrones, de células abiertas, muestran los siguientes aumentos en volumen irreversiblemente fijados,

30.



referido al volumen de la matriz empleada:

- a) 34 Vol.-%
- b) 28 Vol.-%
- c) 30 Vol.-%

5. Ejemplo 30

Se emplean los materiales espumados de poliuretano elásticos, hidrófilos y fuertemente hinchantes en agua con segmentos de poliacetato ó polietilenoóxido y se utilizan cubos con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (= 28 partes en peso) como matrices. La carga se efectúa con los siguientes componentes de reacción:

- 10. a) 28 partes en peso de gelatina en solución acuosa.
- b) 28 partes en peso de un bisulfonamida de 1 mol de hexametildiamina y 2 moles de sulfocloruro de metano.
- 15. c) 28 partes en peso de azúcar de caña en solución acuosa:
- d) 28 partes en peso de ácido antranílico en solución alcohólica.
- 20. e) 28 partes en peso de urea.

Las matrices cargadas a) a d) se gasifican con formaldehído a presión normal y 20 a 40°C, mientras la matriz e) se gasifica con amoníaco gaseoso a 145°C. Después de secar en vacío se obtienen materiales espumados

- 25. combinados semi-duros, de células abiertas a) a d) de los correspondientes condensados de formaldehído y en el caso de e) un material espumado rico en biureto, atravesado por cristales de biureto y urea con células ampliamente abiertas que se mantienen también después de extraer por
- 30. disolución los cristales de urea con agua. Los materiales



espumados combinados a) a e) poseen una parte de material sólido dispuesto en forma de células superior a un 50 % en peso que está fijado libre de polvo que muestran los siguientes aumentos en volúmen irreversiblemente fijados, referido al volúmen de matriz empleado de 750 cm<sup>3</sup>.

- 5. a) 24 Vol.-%                      d) 38 Vol.-%  
b) 36 Vol.-%                      e) 42 Vol.-%  
c) 30 Vol.-%

- 10. El material espumado semiduro fijado en células abiertas bajo a) y se compone en más de un 50 % en peso de gelatina reticulada, impermeable al aire, prácticamente con un 100 % de células abiertas, es después de ser liberado de huellas de formaldehído un buen terreno de cultivo para los más distintos cultivos de hongos y bacterias con una gran capacidad de recepción para caldos nutrientes, con permeabilidades al aire óptimas y elevada capacidad de aspiración. El material espumado semiduro se puede emplear como soporte para gelatinas solamente ligeramente humectables ó solubles en agua, pudiéndose fijar éstas hasta en un 90 % en peso en forma de células abiertas, libres de polvo y permeables al aire sobre la matriz.
- 15.
- 20.

Ejemplo 31

- 25. Se procede como descrito en el ejemplo 30 y como matrices se emplean cubos con las dimensiones 15 cm x 5 cm x 10 cm (= 28 partes en peso). La carga de las matrices se efectúa con los siguientes componentes de reacción:
  - a) 20 partes en peso de benzofenona en solución alcohólica que contiene disueltas 3 partes en peso de sodio.
- 30.



b) 20 partes en peso de benzoquinona en 80 partes en peso de etanol.

c) 20 partes en peso de cloranilo disueltos como bajo b).

5. d) 20 partes en peso de anhídrido maleico en 90 partes en peso de cloruro metilénico.

e) 20 partes en peso de cloruro de mercurio en solución acuosa saturada.

10. Las matrices así cargadas se gasifican en una copa bajo presión reducida, en el caso de a) a d) con ciclopentadieno, en el caso de e) con etilo como gases. Se desarrollan las reacciones interfase lentamente en el transcurso de unas 5 horas se retira a continuación el disolvente en vacío a la trompa de agua a temperatura ambiente.

15. Se obtienen materiales espumados combinados semiduros, de células abiertas, que en el caso de a) contienen prismas rojos difenilfulgeno, en b) ciclopentadien quinona y diciticlopentadienquinona, en c) ciclopentadien-cloranilo, en d) anhídrido del ácido cis-endometilen-3,6-

20.  $\Delta^4$ -tetrahidroftálico y en el caso de e) productos de adición cristalinos del etileno al cloruro de mercurio en más de un 40 % en peso referido al peso del material espumado combinado. Los materiales espumados muestran los siguientes aumentos en volumen irreversiblemente fijados, referidos al volumen de la matriz empleada de 750 cm<sup>3</sup>.

a) 35 Vol.-%

d) 23 Vol.-%

b) 38 Vol.-%

e) 15 Vol.-%

c) 25 Vol.-%

30. Sustituyendo el ciclopentadieno por hexaclorociclopentadieno se obtienen materiales espumados combinados de



productos de adición de quinona y hexaclorociclopentadieno con combustibilidad más reducida. Si además el material espumado obtenido bajo d) se gasifica después de su obtención con amoniaco se obtienen nuevamente materiales

5. espumados combinados ricos en nitrógeno, de células abiertas, que contienen grupos de amida y amonio.

Ejemplo 32

La matriz de material de poliuretano elástico empleada en este ejemplo se preparó de la siguiente manera:

10. 100 partes en peso de un polipropilenglicol, para cuya preparación se empleó trimetilolpropano y 1,2-propilenglicol (1:1) como iniciador (índice OH 47), 2,7 partes en peso de agua, 0,8 partes en peso de un estabilizador de silicona, 0,1 partes en peso de dietilentriamina
15. permetilada, y 0,23 partes en peso de una sal de estaño II del ácido 2-etilcaproico se mezclaron entre sí. A esta mezcla se agregaron 45,9 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 1-metilben-
20. ceno-2,4-diisocianato y 20 partes en peso de 1-metilben-ceno-2,6-diisocianato y se mezcló íntimamente con un agitador de altas revoluciones. El material espumado elástico blanco tenía células ampliamente abiertas y un peso específico de aproximadamente  $35 \text{ kg/m}^3$ .

25. 26 partes en peso de esta matriz se impregnan en forma de un cubo con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm (=  $750 \text{ cm}^3$ ) con tetraclorocarbono y se exprime. Se ligan aproximadamente 70 partes en peso de tetraclorocarbono bajo hinchamiento de la matriz. Después se carga el cubo con 120 partes en peso de una solución de poliisocianato
30. que tiene la siguiente composición:

377248



37 partes en peso de un diisocianato-poliéster, que se obtuvo de un mol de un poliéster de ácido adípi co-etilenglicol del índice OH 56 y 2 moles de 4,4'-diiso cianatodifenilmetano en forma conocida, 30 partes en pe-  
5. so de un poliisocianato de biureto de bajo peso molecu- lar de 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 30 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 23 partes en peso de tetraclorocarbono.

A esta solución se le agregaron para activar fuér-  
10. temente la polimerización de isocianurato 3,6 partes en peso de tris-(2,4,6-dimetilaminometil)-fenol como catali zador. Después de agregar el catalizador a la mezcla de poliisocianato queda un tiempo latente de 3 a 5 minu- tos durante el cual se efectúa la carga de matriz. La  
15. carga se efectúa comprimiendo el cubo y destensándolo en la solución de poliisocianato. La reacción interfase se inicia después de 2 a 3 minutos y ha terminado en 4 mi- nutos. Se obtiene un material espumado combinado de cé- lulas abiertas. El hinchamiento primario de la matriz  
20. se fija irreversiblemente por la variación del estado físico de los participantes de la reacción en el trans- curso de la polimerización de manera que después de la polimerización resulta un cubo libre de contracción, fuértemente crecido en las tres dimensiones del espacio,  
25. que tiene las siguientes dimensiones:

11,4 cm x 5,6 cm x 17,7 cm (= 1130 cm<sup>3</sup>). En com- paración con la matriz empleada, que actúa como formador de la estructura, se han creado de nuevo aproximadamente 380 cm<sup>3</sup> de volúmen bajo fuertes procesos de tensión en  
30. el material espumado que han sido fijados en forma irre-



versible libre de contracciones durante la solidificación de los isocianatos que polimerizan rápidamente.

Se obtiene un material espumado duro de alta calidad con el peso específico de aproximadamente  $113 \text{ kg/m}^3$ , con

5. excelentes propiedades cuya abertura de células está fuertemente aumentada en comparación con la matriz inicial. El material espumado combinado se compone en aproximadamente un 79,5 % en peso de poliisocianato de biuret polimerizados. Es especialmente adecuado para el aislamiento del sonido y para la obtención de filtros industriales.
- 10.

#### Ejemplo 33

Se procede como en el ejemplo 32, pero como catalizador se emplean 5 partes en peso de N-metilencaprolactama que contiene ligado 40 mg de potasio como alcoholato. La reacción se acelera mediante breve irradiación con una lámpara de infrarrojo y se obtiene en la polimerización de rápido desarrollo un material espumado de poliuretano de células totalmente abiertas que en aproximadamente un 80 % en peso se compone de polímeros mixtos de poliisocianurato de alto peso molecular del ejemplo 32.

15.

20.

#### Ejemplo 34

Se trabaja igual a como se ha descrito en el ejemplo 32, pero se emplean otros materiales espumados de poliuretano como matrices, que han sido obtenidos de la manera siguiente:

25.

- a) 100 partes en peso de un poliéster ramificado de dietilenglicol, trimetilolpropano y ácido adípico del índice OH 62, 3 partes en peso de un acelerador (adipina
- 30.

377248



- to de la N-dietiletanolamina) y 3,6 partes en peso de agua, se mezclan. A esta mezcla se agregan 42,5 partes en peso de una mezcla isómera, compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato - y se mezcla íntimamente con un agitador de altas revoluciones. El material espumado posee un peso específico de 43 kg/m<sup>3</sup>.
- 5.
- b) 100 partes en peso de un propilenglicolpoliéster ramificado del índice OH 56 (= trimetilolpropano como molécula iniciadora), 4 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un estabilizador de silicona, 0,2 partes en peso de dimetilbencilamina como catalizador y 0,27 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido 2-etilcaproico se mezclan con 46 partes en peso de la misma mezcla de poliisocianato como descrita en el ejemplo 32 con un agitador rápido. Peso específico 25 kg/m<sup>3</sup>.
- 10.
- 15.
- c) 100 partes en peso de un politioéter de tiodiglicol y trietilenglicol (70 : 30) del índice OH 74, 3 partes en peso del adipinato de la N-dietil-etanolamina, 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica), 1,5 partes en peso de agua y 29 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato se mezclan íntimamente con un agitador de altas revoluciones. Peso específico 73 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
- 25.
- d) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se obtuvo de 100 partes en peso de un poliacetal de trietilenglicol, 1,4-butandiol mono-oxietilado y formaldehído (índice OH 70), 2,5 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,2 partes en peso de dibutil
- 30.

6 JUL 1970



- laurato de estaño-II, 2 partes en peso de dietilamina oleica y 1,5 partes en peso de agua, así como 41 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Peso específico 68 kg/m<sup>3</sup>.
5. e) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se obtiene de 100 partes en peso de un butandiol-1,4-policarbonato bis-hidroxiálquili-  
zado del índice OH 63, 1,5 partes en peso de dimetilben-  
cilamina, 0,2 partes en peso de dibutillaurato de estaño  
-II, 2 partes en peso de dietilamina oleica, 2,6 partes  
en peso de agua, así como 43 partes en peso de una mez-  
cla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-to-  
luilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilen-  
diisocianato y que posee un peso específico de 38 kg/m<sup>3</sup>.
10. f) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se obtiene como indicado en el ejemplo 32 con mayor cantidad de catalizador y en cuya obtención se empleó sin embargo hexametilendiisocianato como poliisocianato. Peso específico 42 kg/m<sup>3</sup>.
15. g) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se prepara como indicado en el ejemplo 32 en cuya preparación se emplea sin embargo tri-(isocianatohexil)-biureto, isoforonodiisocianato y m-xililendiisocianato en proporción 3:1:2. Peso específico 48 kg/m<sup>3</sup>.
20. h) Se emplea una lámina de material espumado duro de poliuretano en la que su abertura de célula se aumentó produciendo por centímetro cuadrado de la lámina por vía mecánica mediante presión perpendicular con una placa de
- 25.
- 30.



metal dotada de agujas unas 80 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$  de la lámina.

- i) Se emplea un cubo de espuma dura como matriz cuyo componente polioli se obtuvo según el procedimiento de la patente alemana 1 049 094 de 1 mol de úrea, 3 moles de formaldehído, 0,5 moles de hexantriol y 1 mol de tripropilenglicol, que posee grupos N-metilólicos activos, y con 48 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato sin adición de agua. Mediante condensación de los grupos N-metilólicos activos entre sí se suministra aquí el agua para la reacción de propulsión, asimismo por descarboxilización de los N-metiloluretanos. La espuma dura posee un peso específico de  $68 \text{ kg/m}^3$ .
- 5.
- 10.
- 15.

- Si las matrices en forma de cubos con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm como indicado en el ejemplo 32, se cargan con la mezcla de poliisocianato allí indicada se obtienen después de realizar la polimerización de isocianato según el ejemplo espumas duras elastificadas, de células abiertas, excelentemente adecuadas para filtros de aire y para el aislamiento del sonido que están totalmente libres de contracciones y con excepción de h) se componen de aproximadamente un 74 % en peso de poliisocianuratos reticulados tridimensionalmente mientras que en h) se obtiene una lámina de espuma dura modificada que se compone de aproximadamente un 44 % en peso de poliisocianurato.
- 20.
- 25.

Ejemplo 35

30. Como matriz se emplea nuevamente el material espu



mado de poliuretano elástico del ejemplo 32 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm, pero su carga y la polimerización poliaditiva iniciada a continuación se efectúa con los siguientes componentes.

5. La matriz se carga priméramente con tetraclorocarb<sub>o</sub>no. Después de 30 segundos se exprime la matriz hinchada de manera que queden en ella unas 80 partes en peso de disolvente manteniendo ésta su estado hinchado. La cantidad de disolvente fijada en la matriz contiene aproximadamente 0,6 partes en peso de una dietilentriamina permetilada como catalizador de polimerización que está repartida igualádamente en el material espumado.
10. A continuación se carga la matriz mediante aspiración de una solución de 40 partes en peso de un trimetilolpropano oxietilado del índice OH 570, 10 partes en peso de un poliéster de ácido adípico, ácido ftálico y hexantriol del índice OH 370, 20 partes en peso de tetraclorocarb<sub>o</sub>no y 65 partes en peso de un poliisocianato líquido que contiene grupos carbodimida, que se obtuvo de 4,4'-
20. -diisocianatodifenilmetano mediante breve calentamiento a 180°C. Después de algunos minutos ha terminado la poliadición y trimetización de los isocianatopoliuretanos que se forman. Se obtiene un material espumado duro de poliuretano de alta calidad, de células abiertas, sin fenómenos de contracción con una resistencia a la rotura de 2,8 kp/cm<sup>2</sup> y una dilatación a la rotura del 55 %.
25. El material espumado combinado contiene aproximádamente un 80 % en peso de poliuretano-poliisocianurato formados de nuevo. La fijación irreversible del nuevo espacio producido por el hinchamiento asciende aproximá-
- 30.

El material espumado combinado contiene aproximádamente un 80 % en peso de poliuretano-poliisocianurato formados de nuevo. La fijación irreversible del nuevo espacio producido por el hinchamiento asciende aproximá-



damente a  $400 \text{ cm}^3$ , es decir, referido a la matriz empleada ( $= 750 \text{ cm}^3$ ) de un 53 % en volúmen.

Ejemplo 36

- Los cubos de material espumado de poliuretano empleados en el ejemplo 32 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm se carga en una primera fase en cada caso con soluciones ó suspensiones de los siguientes participantes de reacción que contienen grupos hidroxilo ó grupos amino en acetato de etilo:
5. a) 9 partes en peso de 1,4-butilenglicol.
  10. b) 11 partes en peso de hexandiol.
  - c) 5 partes en peso de N,N-dimetilhidrazina e hidrato de hidrazina (2:1).
  15. d) 6 partes en peso de N,N-bishidroxietilhidrazina.
  - e) 20 partes en peso de la sal tricloroacética de 1 mol de hexametilendiamina y 2 moles de ácido tricloroacético.
  20. f) 7 partes en peso de la sal ácido fórmico de 2 moles de ácido fórmico y 1 mol de hexametilendiamina.
  - g) 11 partes en peso de la sal líquida de 1 mol de imidazol y un mol de ácido fórmico.
  - h) 17 partes en peso de hidrazina del ácido adípico.
  25. i) 15 partes en peso de un tipo de resol que contiene grupos metilol obtenido de 1 mol de fenol y 5 moles de formaldehido en presencia de trimetilhexahidrotiazina.
  - j) 3 partes en peso de etanolamina.
  30. k) 6 partes en peso de N-metildietanolamina.



1) 30 partes en peso de una bis-cetimina de 2 moles de ciclohexanona y 1 mol de hexametildiamina.

5. m) 17 partes en peso de una resina de ciclohexanona-formaldehído de 1 mol de ciclohexanona y 3 moles de formaldehído que se obtuvo con trimetilhexahidrotiazina como catalizador.

n) 7 partes en peso de trimetilolmelamina y 2 partes en peso de dimetilolurea.

10. o) 8 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de caprolactona y 1 mol de hidrazina.

p) 12 partes en peso de hidroquinona nishidroxi etilada.

15. Todas las muestras a) a p) se liberan en vacío del disolvente, se secan y a continuación se cargan con una mezcla de 20 partes en peso de tetraclorocarbono y 27 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano líquido contenido grupos carbodiimida, con un contenido en NCO de un 29,5 %, mediante aspiración de la mezcla en la matriz. La solución de poliisocianato contiene

20. como catalizador 0,5 partes en peso de dibutillaurato de estaño así como 1,2 partes en peso de un catalizador de polimerización compuesto de tris-(2,4,6-dimetilamino metil)-fenol. Las reacciones de poliadición y polimerización copuladas se inician ya después de 1 minuto y se

25. terminan en 3 minutos en un armario calentador a 90°C. Se obtienen materiales espumados duros de células abiertas, rígidas y tenaces, que se componen de poliuretanos y poliúreas de alto peso molecular, reticuladas a través de anillos de isocianurato, cuya proporción en material

30. espumado terminado asciende a un 57 a 68 % en peso.



377248

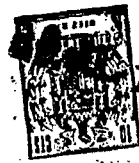
Ejemplo 37

- El cubo empleado en el ejemplo 32 se impregna con 3 partes en peso de trietilentetramina, 1 parte en peso de etilamina y 5 partes en peso de un semiacetato de 1 mol de formaldehído y 1 mol de metanol en 100 partes en peso de metanol con lo que en la matriz se forma un condensado mixto de alto peso molecular que contiene grupos de hexahidrotiazina básicos, que representa un excelente catalizador de polimerización. A continuación se seca la matriz a 50°C en vacío. Después se aspiran en la matriz seca 27 partes en peso de una mezcla que se compone de 50 partes en peso de toluileno diisocianatos isómeros (proporción de 2,4 a 2,6 como 80:20), 50 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 40 partes en peso de tetraclorocarbono. En reacción de desarrollo exotérmica y rápida se obtiene una espuma dura de células abiertas que posee una dilatación a la rotura de un 50 % y una resistencia a la tracción de 1,8 kp/cm<sup>2</sup>, con un peso específico de 65 kg/m<sup>3</sup>. El material espumado de células abiertas se compone en aproximadamente un 51 % en peso de poliisocianuratos reticulados.

Ejemplo 38

- Los cubos de material espumado de poliuretano empleados en el ejemplo 32 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm se cargan en cada caso con hexandiol aspirándose una solución de 11 partes en peso de hexandiol en alcohol etílico. Las matrices se secan a continuación en vacío a 70°C. Para la polimerización poliaditiva se introducen en las matrices los siguientes poliisocianatos, obtenidos por telomerización según el procedimiento

377248



de la patente belga 723 640.

5. a) 40 partes en peso de tri-(isocianatohexil)-  
-biureto, que contiene ligado por reacción de injerto  
un 30 % en peso de metacrilato de metilo y un 10 % en  
peso de estireno, junto con 60 partes en peso de acetato  
de etilo y 0,9 partes en peso de tri-n-butilfosfina.
10. b) 67 partes en peso de un isoforondisocianato  
modificado que está injertado con un 35 % en peso de  
estireno, 60 partes en peso de acetato de etilo y 1 par  
te en peso de tri-n-butilfosfina.
- c) 65 partes en peso de un m-xilidendisocianato  
modificado que está injertado con un 36 % en peso de  
acrilato de etilo, 60 partes en peso de acetato de etilo  
y 0,6 partes en peso de potasio p-nitrofenólico.
15. d) 54 partes en peso de una mezcla recién prepara  
da de 60 partes en peso de acetato de etilo, 9 partes  
en peso de metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo, 50 partes  
en peso de tri-(isocianatohexil)-biureto, 0,4 partes en  
peso de azoisobutirodinitrilo y 0,8 partes en peso de  
potasio p-nitrofenólico.
20. e) 40 partes en peso de una resina de poliéster  
insaturada de ácido adípico, anhídrido maleico, dieti-  
lenglicol y hexantriol, 15 partes en peso de estireno,  
1,8 partes en peso de una pasta al 30 % de peróxido  
benzoílico, 60 partes en peso de acetato de etilo, 40  
partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2  
partes en peso de trimetilhexahidrotiazina.
25. f) 23 partes en peso de un poliepóxido con grupos  
hidroxilo secundarios (2,8 % OH) de 4,4'-dihidroxi-dife-  
nildimetilmetano y epiclorohidrina, 55 partes en peso de
- 30.



4,4'-diisocianatodifenilmetano, 20 partes en peso de acetato de etilo y 1 parte en peso de trimetilhexahidrotriazina.

5. g) 40 partes en peso de un diisocianato-poliéter lineal de 2 moles de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 1 mol. de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxi-polipropilenglicol del índice OH 47 que está injertado con un 28 % en peso de estireno y un 5 % en peso de acrilnitrilo, 20 partes en peso de acetato de etilo y 1 parte en peso de trimetilhexahidrotriazina.
- 10.

- Bajo atmósfera de nitrógeno en un armario calentador se inicia la polimerización poliaditiva ó bién la polimerización de vinilo ó bién reacción de injerto copulada mediante un breve calentamiento en vacío a 70°C y ha terminado después de pocos minutos. Se obtienen en a) a g) materiales espumados duros que tienen células abiertas contienen una proporción superior a un 50% en peso de poliuretano-poliisocianuratos modificados. Los materiales espumados son debido a la abertura de sus células y la fina estructura de poros especialmente adecuados como filtros de aire en motores de explosión así como filtros para líquidos.
- 15.
- 20.

#### Ejemplo 39

- Estos y los siguientes dos ejemplos muestran las sorprendentes mejoras de las propiedades de las matrices de material espumado de poliuretano en su elasticidad, resistencia a la tracción y dilatación a la rotura:
- 25.

- El cubo de material espumado de poliuretano empleado en el ejemplo 32 con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 5 cm se impregna con acetato de etilo, se exprime
- 30.



- y a continuación se carga rápidamente con 44 partes en peso de una solución aproximadamente al 50 % de un  $\alpha, \omega$ -diisocianatopoliéster de 2 moles de 1,5-naftilendiiisocianato y 1 mol de un adipinato de etilenglicol lineal (índice OH 56) en acetato de etilo en presencia de 1,5 partes en peso de dimetilbencilamina. La reacción ha terminado ya después de unos 5 minutos. Se obtiene un material espumado combinado de células abiertas, altamente elástico, sin mirar a la goma natural,
5. que se compone en aproximadamente de un 64 % en peso de poliuretano-poliisocianuratos de alto peso molecular y aproximadamente un 36 % en peso de matriz. Mientras la matriz posee solamente una resistencia a la tracción de 0,9 kp/cm<sup>2</sup>, dilatación a la rotura de 130 % y elasticidad de un 34 % tiene el nuevo material espumado una
10. resistencia a la tracción superior a un 100 % de 1,9 kp/cm<sup>2</sup>, una dilatación a la rotura de 185 % y una elasticidad de un 42 % con un peso específico de 90 kg/m<sup>3</sup>.
- 15.

- Procediendo como arriba descrito y exponiendo una vez efectuada la carga de la matriz ésta a los efectos de un aire húmedo calentado a 110<sup>o</sup> C se obtiene después de algunos minutos un material espumado altamente elástico modificado por poliuretano-poliurea-poliisocianuratos de alto peso molecular, que muestra una elasticidad de un 46 %.
- 20.
- 25.

Ejemplo 40

- Se trabaja igual que en el ejemplo 39, se emplean los mismos componentes de reacción, la carga de la matriz se efectúa sin embargo solo con 48,8 partes en peso de una solución al 50 %.
- 30.



Mientras la matriz presenta una resistencia a la tracción de  $0,9 \text{ kp/cm}^2$ , una dilatación a la rotura de 130 % y una elasticidad de un 34 %, tiene el nuevo material espumado una resistencia a la tracción de  $2,1 \text{ kp/cm}^2$ , una dilatación a la rotura de un 185 % y una elasticidad de un 45 %. El material espumado posee un peso específico de  $65 \text{ kg/m}^3$  y se compone aproximadamente en un 48 % en peso de poliuretano-poliisocianuratos de alto peso molecular.

10. Ejemplo 41

Se procede como descrito en el ejemplo 39 y se emplea el mismo tipo de material espumado de poliuretano, pero en forma de partículas recortadas con un diámetro de 15 mm y un peso de 26,6 g. Efectuando la polimerización a continuación de manera que la matriz quede almacenada suelta durante la polimerización se obtienen partículas de material espumado de poliuretano sueltas, no aglutinadas elastificadas.

20. Efectuando la polimerización en 1 mol y reduciendo el volumen total primario de las partículas de  $1000 \text{ cm}^3$  a  $440 \text{ cm}^3$  mediante aplicación de una ligera presión se obtiene un material espumado cilíndrico, compacto, de células abiertas, que posee una alta elasticidad y se compone de aproximadamente un 64 % en peso de poliuretano-poliisocianuratos de alto peso molecular.

25. Ejemplo 42

30. Se trabaja como descrito en el ejemplo 39, se emplean sin embargo como componente de poliisocianato un diisocianato poliéster que se obtuvo de 1 mol de un poliéster de ácido adípico-etilenglicol del índice OH 56



y 1,164 moles de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y que se disolvió aproximadamente al 50 % en acetato de etilo.

5. Para cargar el cubo se emplearon aproximadamente 64,8 partes en peso de esta solución, 0,9 partes en peso de dimetilbencilamina y 0,2 partes en peso de trimetilhexahidrotiazina.

10. Después de algunos minutos se obtiene un material espumado de células abiertas, altamente elástico, que posee un peso específico de  $78 \text{ kg/m}^3$  y se compone aproximadamente en un 55 % en peso de poliuretano-poliisocianuratos de alto peso molecular. Mientras la matriz posee una resistencia a la tracción de  $0,9 \text{ kp/cm}^2$ , una elasticidad de un 34 % y una dilatación a la rotura de un 130 %, tiene el nuevo material espumado altamente elastificado una resistencia a la tracción de  $2 \text{ kp/cm}^2$ , una dilatación a la rotura considerablemente superior de un 240 % y una elasticidad de un 42 %.

20. Sustituyendo en este ejemplo el diisocianato poliéster por un diisocianato poliéter que se obtiene de 1 mol de un tetrametilenglicolpoliéter lineal del índice OH 56 ó bien etilenglicolpoliéter del índice OH 76 y 1,164 moles de hexametildiisocianato en forma conocida se obtiene después de realizar la polimerización reticulante a  $100^\circ\text{C}$  en presencia de formiato potásico como catalizador unos materiales espumado elastificados e hidrofílicos con aumentos en la elasticidad máximos en las que con una proporción de aproximadamente un 60 % en peso de poliuretano-poliisocianuratos se alcanzaron elasticidades hasta aproximadamente un 46 %.

25.

30.



Se emplean los mismos cubos como matrices, se someten sin embargo antes a una carga con aproximadamente un 1,5 % en peso de hexametildiamina y después se introduce la mezcla de isocianato por aspiración en el recinto capilar de la matriz se obtiene, según el grado de carga unos materiales conteniendo aproximadamente un 15 a un 82 % en peso de poliuretano-poliurea-poliisocianurato de alta elasticidad.

Si con una jeringuilla de inyección se inyectan paralelo a las superficies principales del cubo en su centro 32 partes en peso de los productos de adición de diisocianato al 50 % en forma de una muestra cuadrada se obtienen materiales espumados por zonas marginales exteriores menos elásticas y centros altamente elastificados que actúan en el interior de la matriz como fuerzas de resorte.

Ejemplo 43

Se procede como descrito en el ejemplo 32, se emplean sin embargo como componente de reacción una mezcla de poliisocianato industrial que se compone de productos de fosgenización de condensados de anilina-formaldehído y un contenido en NCO de aproximadamente un 32,5 %.

29,9 partes en peso de este poliisocianato se disuelven con aproximadamente 29 partes en peso de acetato de etilo y en ello se disuelven 4 partes en peso de N-metilolcaprolactama, que contiene aproximadamente 50 mg de potasio ligados como alcoholato. La polimerización está terminada después de pocos minutos. Se obtiene un material espumado duro que es de células totalmente abiertas, excelentemente adecuado para el aislamiento del



- sonido y sirve como filtro de aire ó aceite y que se compone de aproximadamente un 51 % en peso de poliisocianuratos. Posee un peso específico de unos  $50 \text{ kg/m}^3$  y tiene como espuma dura una alta resistencia a la tracción de  $1,8 \text{ kp/cm}^2$  y una elevada dilatación a la rotura de aproximadamente un 50 %, mientras las espumas duras de poliuretano obtenidas por reacciones de propulsión no tienen células abiertas y poseen una reducida resistencia a la tracción y dilatación a la rotura.
- 5.
- 10.

Ejemplo 44

- El catalizador empleado en el ejemplo 43 sustituye por 2,6 partes en peso de dimetilbencilamina y como mezcla de poliisocianato se emplean 80 partes en peso del poliisocianato empleado en el ejemplo 43 y 20 partes en peso de una mezcla 1-metilbencil-2,4-diisocianato y 1-metilbenceno-2,6-diisocianato (80 : 20) así como 70 partes en peso de acetato de etilo. Al realizar la polimerización se fija irreversiblemente un espacio creado de nuevo de unos  $400 \text{ cm}^3$ . Se obtiene una espuma dura totalmente de células abiertas que se compone de aproximadamente un 75 % en peso de copolímeros de poliisocianurato, que posee un peso específico de  $102 \text{ kg/m}^3$  y a pesar de todo es totalmente de células abiertas; A pesar de su dureza tiene una resistencia a la tracción asombrosamente elevada de  $1,7 \text{ kp/cm}^2$ , una dilatación a la rotura de un 40 %. Debido a su reducida esponjabilidad y estructura de poros igualada es este material espumado especialmente adecuado como filtro de aire en instalaciones acondicionadoras de aire y como material de fil-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tración para hidrocarburos de la bencina y el petroleo.

Ejemplo 45

- Se procede como en el ejemplo 44 y se emplean los cubos de material espumado de poliuretano elásticos mencionados en el ejemplo 32. La carga de las matrices se efectua primóramente con los siguientes componentes:
5. a) 10 partes en peso de un dióxido de titanio fínamente pulverulento, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en volúmen de un latex de caucho acuoso, aproximádamente un 40 %.
  10. b) 10 partes en peso de ácido silícico fínamente pulverulento, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso, aproximádamente al 40 % de poli-2-clorobutadieno.
  15. c) 10 partes en peso de un óxido de aluminio fínamente pulverulento, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso al 40 % de copolímeros de acrilnitrilo, estireno y butadieno.
  20. d) 10 partes en peso de trióxido de antimonio, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso, aproximádamente al 42 %, de poli-2-clorobutadieno.
  25. e) 10 partes en peso de sulfato de bario, suspendido en 60 partes en volúmen de agua y 20 partes en peso de un latex acuoso, aproximádamente al 40 % de poli-dimetilsiloxano.
  30. f) 10 partes en peso de hidrógeno fosfato de amonio fínamente pulverizado, suspendido en 60 partes en volúmen de metanol.
  - g) 10 partes en peso de hidrogenofosfato amónico



fínamente pulverizado suspendido en 60 partes en volúmen de acetona, que contiene disueltos 8 partes en peso de acetato de celulosa.

5. h) 10 partes en peso de trióxido de antimonio suspendidos en 60 partes en volúmen de tolueno que contiene disueltos 8 partes en peso de un caucho clorado.

10. i) 10 partes en peso de polimetilenurea, 60 partes en volúmen de una dispersión acuosa catiónica de poliuretano con un contenido en materia sólida de un 40 %.

15. Todas las matrices se secan a 60°C en vacío para retirar los disolventes. A continuación se emplea para la carga de las matrices previamente cargadas una mezcla de poliisocianato técnico de condensados de anilina-formaldehído con un contenido en NCO de un 32 %. En cada caso 29,9 partes en peso de esta mezcla de poliisocianato se diluyen con 29 partes en peso de acetato de etilo y en ella se disuelven 4 partes en peso de N-metilolcaprolactama que contiene ligado 40 mg de potasio como alcoholato. La polimerización se inicia rápidamente y se obtienen materiales espumados duros en los cuales están fijados libres de polvo y laminados los materiales de relleno mencionados bajo a) a h). Se componen de aproximadamente un 40 % en peso de poliisocianuratos reticulados, aproximadamente un 13,3 % en peso de materiales de carga, posee un peso específico de aproximadamente 53 a 55 kg/m<sup>3</sup>, una resistencia a la tracción de 1,7 kp/cm<sup>2</sup> hasta 2 kp/cm<sup>2</sup> y dilataciones a la rotura al rededor de un 50 %.

30. La proporción en materiales de carga se puede au



- mentar más aún, si la mencionada mezcla de poliisocianato se rellena por aspiración con los materiales de carga presentándose especialmente al emplear adicionalmente ó exclusivamente polvo de cobre, polvo de aluminio, polvo de cinc ó polvo de hierro una fuerte aceleración en la reacción de isocianato. Si aquí se emplean matrices que están cargadas con una dispersión aniónica de poliuretano, que se obtuvo de poliésteres lineales, hexametilendiisocianato, etilendiamina y propansultona, entonces se obtienen, al emplear 10 partes en peso de un diisocianato-uretano de 2 moles de hexametilendiisocianato y 1 mol de 1,4-butandiol unos materiales espumados altamente elásticos que son de células totalmente abiertas.
5. Ejemplo 46
- Como matriz se emplea el material espumado descrito en el ejemplo 45, En cada caso se cargan 26 partes en peso de material espumado en forma de partículas pequeñas, fácilmente arremolinables, con un diámetro de unos 6 a 8 mm, con los siguientes participantes de reacción:
10. a) 15 partes en peso de hexametilendiisocianato.  
b) 15 partes en peso de m-xilidendiisocianato.  
c) 15 partes en peso de isoforondiisocianato.
15. d) 15 partes en peso de tris-(isocianatohexil)-bipireto.
20. e) 15 partes en peso de 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2 partes en peso de isómeros técnicos de peso molecular más alto.
25. f) 15 partes en peso de un poliéster de diisocia
- 30.



nato de 2 moles de 1,5-naftilendiisocianato y 1 mol de un poliesterdiol lineal de ácido adípico, hexandiol y neopentilglicol.

5. g) 18 partes en peso de un disociador de isocianato de 2 moles de fenol y 1 mol de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato.

10. A continuación se gasifican las partículas así cargadas con vapor de agua recalentado, huellas de trimetilamina y 4 partes en peso de etilendiamina gaseosa a 110°C en un lecho arremolinado, con lo que en pocos minutos ha terminado la poliadición en las superficies interfase de la matriz. Se obtienen materiales espumados de células totalmente abiertas que se componen de más de un 36 % en peso de poliuréas fijadas libres de polvo.

15. Ejemplo 47

Se procede igual como en el ejemplo 46 y la carga de las partículas se efectúa con los siguientes participantes de reacción:

20. a) 10 partes en peso de un producto de adición de 1 mol de 1,4-butilenglicol y 1 mol de anhídrido maleico, 4 partes en peso de estireno, 0,2 partes en peso de peróxido benzoílico.

25. b) 8 partes en peso de una dispersión acuosa aniónica de alto peso molecular, de poliuretano, que posee N-metilólicos, a base de poliésteres, hexametilendiisocianato, etilendiamina y propansultona.

30. c) 8 partes en peso de una dispersión acuosa catiónica de alto peso molecular, de poliuretano que posee grupos N-metilólicos a base de poliésteres hexametilendiisocianato, N-metildietanolamina y dimetilsulfato.



d) 10 partes en peso de un  $\alpha, \omega$ -diaminopolipropileno del peso molecular promedio 2000.

5. Las partículas libres húmedas se gasifican en un tubo cónico con una fuerte corriente de nitrógeno a  $110^{\circ}\text{C}$  que está saturada con tetrametilendisocianato. Después de que se han adicionado dosificadamente en cada caso unas 10 partes en peso de tetrametilendisocianato en el lecho arremolinado ha terminado la reacción de superficies interfase en las matrices celulares. Se obtienen materiales espumados de células totalmente abiertas que en el caso de b), c) y d) son altamente elásticas y se componen de aproximadamente un 43 % en peso de poliuretanos ó bien poliúreas reticuladas.
- 10.

Ejemplo 48

15. Se procede como en el ejemplo 46 pero la carga de las partículas de matriz se efectúa con los siguientes poliisocianatos:

a) 15 partes en peso de un triisocianuroretano de 3 moles de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 1 mol de trimetilolpropano.

20.

b) 15 partes en peso de un poliisocianurato de 1 metilbenceno-2,4-diisocianato con un contenido en NCO de un 18,5 %.

c) 15 partes en peso de una mezcla de 50 partes en peso de tris-(isocianatohexil)-isocianurato y 50 partes en peso de un derivado de triacina de 2 moles de hexametildisocianato y un mol de  $\text{CO}_2$ .

25.

d) 15 partes en peso de un diisocianato que contiene grupos semicarbazida de 1 mol de N,N-dimetilhidrazina y 2 moles de hexametildisocianato.

30.



e) 19 partes en peso de un disociador que contiene grupos NCO de 1 mol de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 1 mol de terc.-butanol.

5. A continuación se gasifican las partículas cargadas con una fuerte corriente de nitrógeno, que contiene huellas de trimetilamina y que está saturado con vapor de etilendiamina, a 110°C en un lecho arremolinado. Después de pocos minutos se obtienen materiales espumados de células totalmente abiertas que se componen de
10. aproximadamente un 36 % en peso de poliúreas ó bien poliurea-poliisocianuratos fijados libre de polvo.

Ejemplo 49

El gas de formaldehído empleado en este ejemplo se obtiene como sigue:

15. El formaldehído monómero se obtiene en forma conocida por descomposición térmica de paraformaldehído a presión normal, por ejemplo, en o-diclorobenceno y se mezcla en el recipiente de la pirrólisis con nitrógeno puro y seco ó dióxido de carbono como gas soporte. El
20. formaldehído se conduce a continuación a través de un dilatado sistema de refrigeración de unos -10 a +5°C y se alimenta en forma continua a un recipiente de reacción cilíndrico en el que se ha alojado una lámina de espuma blanda de poliuretano con las dimensiones 28 cm
25. x 9 cm x 0,5 cm (= 126 cm<sup>3</sup>) cuyo peso asciende a 5 g. La lámina de poliuretano se había activado previamente antes de comenzar el ensayo con 0,1 partes en peso de una sal de estaño-II del ácido 2-etilcaproico en solución de cloruro metilénico y liberado en vacío del cloruro
30. metilénico adherido. El material de espuma de poliureta

377248



- no empleado se obtuvo mezclando 100 partes en peso de un poliéster ramificado de dietilenglicol, y netilolpropano y ácido adípico del índice OH 62 con 3 partes en peso de un acelerador (adipinato de la N-dietiletanolamina), 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica) y 3,6 partes en peso de agua. A esta mezcla se agregaron 42,5 partes en peso de una mezcla de isómero - compuesta de un 80 % en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato - se mezcló íntimamente con un agitador de altas revoluciones. Este poseía un peso específico de  $40 \text{ kg/m}^3$ .
- 5.
- 10.

- Sobre la lámina de material espumado descrito, con las dimensiones  $28 \text{ cm} \times 9 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$  se gotearon en el transcurso de 20 minutos 10 partes en peso de polioximetileno de alto peso molecular, actuando la lámina de material sintético como matriz, es decir que los polioximetilados de alto peso molecular no caían como polvo sino que se adaptaba a la estructura celular previamente dada.
- 15.

- Aquí se dilataron las células en tres dimensiones y un número considerable de células cerradas se abrieron más. Se obtuvo un material espumado sintético blanco como la nieve con un rendimiento de 15 partes en peso que se componía de un 66,5 % en peso de polioximetileno. Las dimensiones de la lámina obtenida después de la reacción son de  $39 \text{ cm} \times 11 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$  ( $= 300,3 \text{ cm}^3$ ). El material espumado semiduro, blanco como la nieve, obtenido poseía después un peso específico de aproximadamente  $49,5 \text{ kg/m}^3$ , aunque el material espumado se componía en un 66,5 % en peso de polioximetileno que como termoplástico tiene como es sabido un peso específico de aproximadamente un 1,4,
- 20.
- 25.
- 30.

377248



(peso específico  $1400 \text{ kg/m}^3$ ). El aumento del volumen en comparación con la matriz asciende a  $177 \text{ cm}^3$ , estos son aproximadamente un 141 % en volumen.

5. Si este material espumado se entierra a 10 cm de profundidad en tierra húmeda y suelta se mantenía después de 4 meses de almacenamiento y riego continuo a un sólido y dilatado y conservaba después de limpiar y enjuagar con agua prácticamente su peso inicial, mientras partes en peso comparables de material espumado de poliuretano original se habían descompuesto totalmente.

Ejemplo 50

Este ejemplo demuestra que la obtención de materiales espumados se puede realizar también al efectuar la reacción bajo depresión.

15. Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 49, se emplea sin embargo un formaldehído monómero que piroliza a una presión total de aproximadamente 150 Torr a una temperatura de unos  $130^\circ\text{C}$ . El gas de formaldehído monómero que se forma se diluye al salir del recipiente de pirólisis con nitrógeno y vapor de tolueno de manera que la presión parcial del formaldehído ascienda a unos 100 Torr. Esta mezcla de gas fluye a continuación a través de una botella de lavado calentada a  $35^\circ$  que se ha llenado con tolueno y desde allí se conduce a recipientes de reacción empleado en el ejemplo 49.
20. En el recipiente de reacción se encuentra la matriz empleada en el ejemplo 49 de igual peso y de iguales dimensiones. Aunque solo se polimeriza una presión parcial de unos 150 Torr se polimeriza el formaldehído gaseoso inmediatamente por la matriz de material espumado en la
- 25.
- 30.



- forma descrita en el ejemplo 49 en forma celular y bajo ulterior abertura de los poros del material espumado. Se obtiene un material espumado blanco como la nieve que según análisis contiene aproximadamente un 60 % en peso de polioximetileno como copolímero inertado.
5. Peso específico  $47 \text{ kg/m}^3$ .

Ejemplo 51

- Se procede igual como en el ejemplo 49 y se produce el formaldehído gaseoso nuevamente a presión normal.
10. Se emplea el mismo material espumado como matriz para la polimerización de formaldehído, pero se dejan crecer distintas cantidades en peso de polioximetileno en la matriz.
- a) 2,8 Gew.- %
  - b) 4,8 Gew.- %
  - 15. c) 10,5 Gew.- %
  - d) 24,1 Gew.- %
  - e) 43,8 Gew.- %

- En el caso de a) se obtiene un material espumado blanco como la nieve muy blando, cuyo peso específico inicial es aproximadamente 40 prácticamente no ha variado. En el caso de b) se determina un peso específico de 44,5. En el caso de c) se ha formado un material espumado elástico, blanco como la nieve, reducidamente más duro, mientras en el caso d) se obtiene un material espumado blanco como la nieve, semiduro, elástico, excelente. En el caso de e) se obtiene un material espumado semiduro, tenaz, blanco como la nieve de alta calidad que posee un peso específico de aproximadamente un  $47,3 \text{ kg/m}^3$ . Todos los materiales espumados a) a e) muestran
- 20.
- 25.
30. una amplia abertura de poros. Si bien el material espu-



377248

mado a), que sólo contiene incorporado un 2,8 % en peso de polioximetileno de alto peso molecular demuestra ser en el ensayo de putregación en tierra húmeda claramente superior al material espumado normal sin tratar.

5.

Ejemplo 52

Se procede como en el ejemplo 49, se emplea sin embargo como matriz un material espumado de poliuretano que tiene un peso específico de  $25 \text{ kg/m}^3$  y que se obtuvo de 100 partes en peso de un propilenglicolpoliéster ramificado del índice OH 56 (= trimetilolpropano, como molécula inicial), 4 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un estabilizador de silicona, 0,2 partes en peso del dimetilbencilamina como catalizador y 0,27 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico con la misma mezcla de poliisocianato como descrito en el ejemplo 49.

10.

15.

20.

Como matriz para la polimerización de formaldehído se emplean en cada caso 5 partes en peso de láminas de poliuretano y se dejan crecer en la matriz en forma celular distintas cantidades en peso de polioximetileno, como sigue:

- a) 2,0 Gew.-% de poliformaldehído
- b) 4,1 Gew.-% de poliformaldehído
- 25. c) 10,8 Gew.-% de poliformaldehído
- d) 24,7 Gew.-% de poliformaldehído
- e) 74,5 Gew.-% de poliformaldehído
- f) 82,3 Gew.-% de poliformaldehído
- g) 93,0 Gew.-% de poliformaldehído

30.

Se obtuvieron materiales espumados blancos como la



nieve, totalmente homogéneos.

Ejemplo 53

- Se procede como en el ejemplo 49, como matriz se emplea sin embargo un material espumado de poliuretano blanco que tiene un peso específico de aproximadamente 35 kg/m<sup>3</sup>. Este se obtuvo análogo al ejemplo 49 de 100 partes en peso de una mezcla de propilenglicolpo liéter ramificado, cuyas moléculas de iniciación eran trimetilolpropano, propilenglicol y que contenía incorporado aproximadamente un 3 % en peso de óxido etilénico (índice OH 47), 2,7 partes en peso de agua, 0,8 partes en peso de un estabilizador de silicona, 0,1 parte en peso de dietilentriamina permetilada y 0,23 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico como catalizador según las indicaciones en el ejemplo 49 con la misma mezcla de poliisocianato.

- Como matriz para la polimerización de formaldehído se emplean en cada caso 5 partes en peso de láminas de poliuretano y se dejan polimerizar ó bién copolimerizar en ingerto distintas cantidades en peso de formaldehído en la matriz, como sigue:

- a) 2,8 Gew.-% de polioximetileno
- b) 4,9 Gew.-% de polioximetileno
- c) 12,0 Gew.-% de polioximetileno
- d) 24,0 Gew.-% de polioximetileno
- e) 75,0 Gew.-% de polioximetileno
- f) 80,0 Gew.-% de polioximetileno
- g) 93,0 Gew.-% de polioximetileno

- En el caso de a) a b) se obtienen materiales espumados muy blandos de alta estabilidad a la putrefac-



5. ción. En el caso de c) y d) se obtienen materiales espumados elásticos, blancos como la nieve, sin embargo más duros. Los tipos e) y f) son materiales espumados blancos como la nieve, semiduros, de elevada resistencia a la bencina y al aceite. Un tipo sorprendente representa el material espumado duro g) con un 93 % en peso de polioximetileno.

10. Es de células totalmente abiertas. La matriz de partida tenía las dimensiones 20 cm x 7 cm x 0,5 cm = 70 cm<sup>3</sup>.

15. Por el contrario mostraba el producto del procedimiento g) las dimensiones de 31,9 cm x 9,3 cm x 0,9 cm = 296,67 cm<sup>3</sup>. El nuevo material espumado blanco como la nieve tenía un peso total de 30,4 g, en la que participaba la matriz con 2,2 g. Por lo tanto posee el material espumado compuesto prácticamente de polioximetileno un peso específico de aproximadamente de 103 kg/m<sup>3</sup>, mientras un termoplástico polioximetilénico sin espumar posee un peso específico de 1400 kg/m<sup>3</sup>. El aumento en volumen del material espumado en comparación con la matriz asciende a aproximadamente un 227 cm<sup>3</sup> (= 324 % en volumen).

20.

#### Ejemplo 54

25. Como matriz se emplea un material espumado elástico de un politioéter que se obtuvo de 100 partes en peso de un politioéter de tiodiglicol y 1,4-butilenglicol del índice OH 74 y 3 partes en peso del adipinato de la N-dietiletanolamina, 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica), 1,5 partes en peso de agua y 29 partes en peso de una mezcla de isómeros, compuesta de

30.



65 partes de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Peso específico de la matriz 73 kg/m<sup>3</sup>.

5. Se dejan crecer 30 % en peso de polioximetileno de alto peso molecular en la matriz en forma celular y se obtiene un material espumado de politioéter blanco como la nieve, de células abiertas, cuyo peso específico solo asciende a 75 kg/m<sup>3</sup> y que tiene una estabilidad a la putrefacción excelente.

10. Ejemplo 55

- Como matriz se emplea un material de poliuretano elástico que se obtuvo de 100 partes en peso de un poliacetal de trietilenglicol, 1,4-butandiol monooxietilado y formaldehído (índice OH 70), 2,5 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,2 partes en peso de dilaurato dibutílico de estaño-(IV), 2 partes en peso de dietilamina oleica y 1,5 partes en peso de agua así como 31 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Peso específico 68 kg/m<sup>3</sup>.

15. Se dejan crecer en forma celular un 32 % en peso de polioximetileno de alto peso molecular y se obtiene un material espumado blanco como la nieve con células ampliamente abiertas, cuyo peso específico asciende solo a 71 kg/m<sup>3</sup>.

20. Ejemplo 56

- Se procede como en el ejemplo 49 y se introduce el formaldehído gaseoso a presión normal. Se emplea sin embargo como matriz un material espumado duro de poliuretano frágil con el peso específico de 27 kg/m<sup>3</sup>. La lámi-

30.

377248



na de poliuretano había sido activada previamente antes de comenzar el ensayo con 0,1 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etilcaproico en solución de tolueno. La lámina se expuso a los efectos de vapores de formaldehído en estaño húmeda con tolueno. Sobre la lámina de material espumado duro descrita se polimerizaron ó bién polimerizaron en ingerto en un periodo de unos 25 minutos distintas cantidades en peso de formaldehído, como sigue:

- 5.
10. a) 1,7 Gew.-% de poliformaldehído  
b) 3,5 Gew.-% de poliformaldehído  
c) 5,8 Gew.-% de poliformaldehído  
d) 12,9 Gew.-% de poliformaldehído  
e) 14,8 Gew.-% de poliformaldehído

15. Todos los materiales espumados a) a e) muestran según aumenta la proporción en polioximetileno una disminución creciente de la fragilidad y un aumento de la estabilidad a la putrefacción.

20. Si en la misma matriz frágil se aumentó fuéرتemente su abertura de células produciendo por  $\text{cm}^2$  del folio, por vía mecánica, por ejemplo, mediante una punzonación con una placa de metal provista de agujas unas 80 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$  de folio se obtuvo un material espumado duro, que en comparación con el producto de partida tenía una fragilidad consideráblemente más reducida y por lo tanto fué ennoblecido en forma sorprendente por el procedimiento de la presente invención. La abertura de célula se mantuvo después de la polimerización de formaldehído. Peso específico  $38,5 \text{ kg/m}^3$ .

30. Ejemplo 57 - La matriz de espuma blanca de poliéster-po



- liuretano empleada en el ejemplo 49 ( 5 partes en peso) se llenó con 80 partes en volúmen de una solución de 5 partes en peso de trioxano purísimo en ciclohexano, 0,3 partes en peso de 1,3-dioxolano y 0,01 partes en peso de trifluoruro de boro-dibutyleterato y se hizo reaccionar en una placa de tamiz a 65°C en una atmósfera de nitrógeno en el transcurso de 1 hora. A continuación se liberó en una solución acuosa al 0,3 % de trietilamino del catalizador y de trioxano sin polimerizar, se lavó con acetona y la lámina se secó. Rendimiento: 7,5 partes en peso. Se obtiene un material espumado blanco puro, de células abiertas, con un contenido de aproximadamente un 33,3 % en peso de copolímeros de trioxano, con un peso específico de 44 kg/m<sup>3</sup>.
15. Ejemplo 58
- La matriz de espuma blanca de poliéter-poliuretano empleada en el ejemplo 50 (28 partes en peso) se enrolla como lámina en forma de un manguito suelto, en varias capas alrededor de un agitador de parrilla de 8 cm de longitud y 11 cm de altura y se agitó durante 15 horas a 65 a 75°C en un recipiente de reacción cilíndrico que estaba alimentado con 1,5 litros de una solución al 65 % de formaldehído calentado a 75°C y unas 80 partes en peso de un polioximetileno de alto peso molecular, finamente suspendido con un peso molecular promedio de aproximadamente 20 000, a continuación se sacó de la solución caliente. Se libera con agua de formaldehído y de las pequeñas cantidades de partículas pulverulentas de polioximetileno, se lava ulteriormente en frío con acetona y a continuación se seca en vacío a 40°C. Se obtienen



42 partes en peso de un material espumado que posee poros abiertos, contiene aproximadamente un 33,3 % en peso de polioximetileno y tiene un peso específico de  $29 \text{ kg/m}^3$ .

5. En un ensayo paralelo se expuso la misma matriz de material espumado de poliuretano a la misma temperatura y en el mismo recipiente de reacción a los efectos de hidrógeno sulfurado durante unas 8 horas. A continuación se elabora como antes indicado. Se obtiene un
10. material espumado que además de polioxietileno contiene poli-tiometileno ó bien copolímeros del tioformaldehído y formaldehído. Tiene un contenido en azufre de un 10,4 %.

Ejemplo 59

15. Se procede como descrito en el ejemplo 52, la activación previa de la matriz de espuma blanca de polieteruretano, que posee un peso específico de  $25 \text{ kg/m}^3$ , se efectúa con los siguientes activadores ó bien mezclas de activadores.
20. a) 0,2 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico, 0,1 partes en peso de una sal de cinc del ácido 2-etil-caproico, 0,6 partes en peso de tri-(isocianatohexil)-biureto en 80 partes en volumen de cloruro metilénico como disolvente.
25. b) 0,2 partes en peso de la sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico, 0,1 partes en peso de una sal de cinc del ácido 2-etil-caproico, y 0,8 partes en peso de un triisocianato compuesto del producto de adición de 3 moles de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato con 1 mol
30. de trimetilolpropano en 80 partes en volumen de cloruro



metilénico como disolvente.

5. c) 0,3 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,1 partes en peso de una sal de cinc del ácido 2-etil-caproico y 0,7 partes en peso de un poliisocianato que representa un poliisocianurato de unos 66 % en peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y unos 34 % en peso de hexametilendiisocianato en 80 partes en volumen de tolueno como disolvente.

10. d) 0,2 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico, 0,7 partes en peso de un diepóxido con grupos epoxi finales y un 2,5 % de grupos hidroxilo secundarios que poseían una equivalencia en epóxido de 290 y 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano y epiclorohidrina. 0,5 partes en peso de una bis-etiimina de 1 mol de dietilentriamina y 2 moles de ciclohexanona en 80 partes en volumen de tolueno como disolvente.

15. Sobre cada vez 5 partes en peso de las láminas de material espumado así activadas se ligaron durante un periodo de 30 minutos aproximadamente 10 partes en peso de polioximetileno en alto peso molecular. En todos los casos a) a b) se obtuvieron materiales espumador blancos como la nieve con aproximadamente un 66,5 % en peso de polioximetileno. Los productos se prensaron a una presión de 130 atmósferas a unos 110°C y se obtuvieron materiales sintéticos compactos con una alta estabilidad al almacenamiento en la tierra.

25. Ejemplo 60

30. En los siguientes materiales sintéticos (20 partes en peso) que poseía en alto grado células cerradas, se realizaron por vía mecánica mediante un punzonamiento



170

con una placa de metal dotada de agujas 80 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$ . Después de una activación previa como en el ejemplo 49 se trataron las muestras con formaldehído gaseoso, con lo que se obtuvieron materiales espumados que contehía aproximádamente un 35 % en peso de polioximetileno como sigue:

- 5. a) Material espumado de policarbonato.
- b) Material espumado de poliestireno.
- c) Material espumado de cloruro de polivinilo.
- 10. d) Material espumado de urea-formaldehído.
- e) Material espumado de fenol-formaldehído.
- f) Material espumado de polímero de ABS.
- g) Material espumado de poliámida.

15. Todos los materiales espumados a) a g) no contehían el polioxietileno en forma pulverulenta, suelta, ligada sobre la superficie sino que representaban siempre unos materiales espumados relativamente homogéneos.

Ejemplo 61

20. Se procede como en el ejemplo 53 y como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico, blando del peso específico  $35 \text{ kg/m}^3$ . 26 partes en peso de material espumado se gasifican en forma de partículas pequeñas con un diámetro de 5 a 8 mm en un tubo de cristal cónico con una fuerte corriente de gas de formaldehído.

25. Las partículas de la matriz contienen 300 mg de la sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico como catalizador de polimerización en fina distribución. En el transcurso de 90 minutos se obtienen bajo fuerte aumento del volúmen y aumento de la sección de las partículas

30. 436 partes en peso de partículas de material espumado du



ro de células abiertas que se componen de un 94 % en peso de polioximetileno.

Ejemplo 62

5. Se trabaja como en el ejemplo 53, como catalizador se emplean 150 mg de dilaurato de estaño dibutílico y 300 mg de piperazina endoetilénica y las partículas de la matriz se gasifican a una temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$  con una mezcla de gas de formaldehído-cloral (3 : 1). Después de 5 horas se han ligado 80 % en peso de polioximetileno y policloral ó bién copolímero sobre la matriz en forma de células abiertas. Contenido en cloro 18,4%.
- 10.

Ejemplo 63

15. Se emplean las mismas partículas de material espumado (= 26 partes en peso) del ejemplo 61, se impregnan sin embargo, antes de la polimerización en el lecho arremolinado con:
- a) 20 partes en peso de un latex al 40 % de caucho natural.
20. b) 20 partes en peso de un latex al 39 % de polioropreno.
- c) 20 partes en peso de un latex al 35 % de copolímeros de etileno-cloruro de vinilo.
- d) 20 partes en peso de una dispersión catiónica al 43 % de poliuretano que se preparó según el ejemplo 1 de la solicitud de patente alemana 1 241 104.
25. e) 20 partes en peso de una dispersión aniónica al 44 % de poliuretano que se obtuvo según el ejemplo 4 de la solicitud de patente alemana 1 241 104.
- f) 20 partes en peso de una solución al 50 % de clorocaucho en xileno.
- 30.



g) 20 partes en peso de una solución al 20 % de poliamida (= copoliamida de caprolactama y ácido adípico y hexametildiamina) en hidrato de cloral acuoso (solución al 80 %).

5. h) 20 partes en peso de una solución al 10 % de policarbonato en cloruro metilénico que se obtuvo de 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano (= bis-fenil A) y fosgenó.

10. Después de secar las partículas en vacío a 40°C se efectúa la polimerización de formaldehído como indicado en el ejemplo 61. En el transcurso de unos 90 a 100 minutos se obtienen bajo fuerte aumento del volumen e incremento de la sección de las partículas todos los casos a) a h) unas partículas de material espumado duro, libres de aglutinación, de células abiertas, obteniéndose de 26 a 36 partes en peso de matriz unas 440 partes en peso de materiales espumados combinados de células totalmente abiertas que se componen aproximadamente en un 90 a 92 % en peso de polioximetileno.
- 15.

20. Ejemplo 64

El material espumado de poliuretano elástico empleado como matriz se preparó de la manera siguiente:

- 100 partes en peso de un polipropilenglicoléter, para cuya preparación se emplearon como iniciador trimetilolpropano y 1,2-propilenglicol (proporción molar 1:1) (índice OH 47), 2,7 partes en peso de dietilentriamina permetilada y 0,23 partes en peso de una sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico se mezclaron íntimamente entre sí. A esta mezcla se agregaron 45,9 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en
- 25.
- 30.



- peso de 1-metilbenceno-2,4-diisocianato y 20 partes en peso de 1-metilbenceno-2,6-diisocianato y se mezcló íntimamente con un agitador de altas revoluciones. El material espumado elástico, blanco, era ámpliamente de células abiertas y tenía un peso específico de aproximadamente 35 kg/m<sup>3</sup>. Cada vez 26,6 partes en peso de un material espumado de poliuretano elástico se cargaron en forma de un cubo (dimensiones: 15 cm x 10 cm x 5 cm) por compresión y aspiración de una solución recién preparada de urea y de una  $\alpha, \omega$ -diurea de alto peso molecular en solución de formalina al 30 % con distintas cantidades en peso de esta solución a un pH de 5,5 en presencia de cantidades catalíticas de ácido fórmico. Para la preparación de esta mezcla capaz de formación de aminoplásticos se emplearon las siguientes cantidades en peso de participantes en la reacción:
5. 60 partes en peso de urea, 40 partes en peso de una solución acuosa al 50 % de una  $\alpha, \omega$ -diurea, que se había obtenido de 1 mol de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxipolietilenglicol del peso molecular promedio 2000 y 2 moles de hexametilendiisocianato y ulterior reacción con 2 moles de amoniaco, y 150 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehido, cuyo pH se había ajustado mediante adición de 8 mg de ácido fórmico a 5,5.
10. Los cubos de material espumado de poliuretano cargados con distintas cantidades de esta solución se condensaron a 100°C en vacío con lo que se obtuvieron materiales espumados áltamente elásticos, blancos, de la siguiente composición y propiedades:
15. a) Material espumado, compuesto de un 81 % en peso
- 20.
- 25.
- 30.



de condensados de urea-formaldehído, peso específico aproximadamente  $190 \text{ kg/m}^3$ , células abiertas, elástico, dilatación a la rotura: 170 %, totalmente incombustible, mientras que la matriz empleada tenía una elevada velocidad de combustión de aproximadamente  $2 \text{ cm/seg.}$ , medido en una tira con una sección de  $0,25 \text{ cm}^2$ .

5. b) Material espumado, compuesto de aproximadamente un 42 % en peso de condensados de urea-formaldehído, peso específico aproximadamente  $62 \text{ kg/m}^3$ , totalmente de células abiertas, altamente elástico, elasticidad: 34, dilatación a la rotura: 210 %, resistencia a la tracción:  $1,2 \text{ kp/cm}^2$ , totalmente incombustible.

10. c) Material espumado compuesto de aproximadamente un 28 % en peso de condensados de urea-formaldehído, peso específico aproximadamente  $52 \text{ kg/m}^3$ , totalmente de células abiertas, elasticidad: 38, dilatación a la rotura: 230 %, resistencia  $1,4 \text{ kp/cm}^2$ , totalmente incombustible.

#### Ejemplo 65

20. Se procede exactamente como descrito en el ejemplo 64, pero la solución de reacción capaz para la formación de aminoplásticos se prepara de manera que por mol de urea correspondan a) 1 mol de formaldehído y b) 0,8 moles de formaldehído, mientras que en el ejemplo 1 se empleó 1 mol de urea por aproximadamente 1,5 moles de formaldehído.

25. Se condensa después de haber cargado a la mitad la matriz como en el ejemplo 64 y tanto en el caso a) como b) se obtienen materiales espumados blancos puros de células abiertas que se componen en un 42 a 45 % en

30.



peso de condensados de urea-formaldehido. Son áltamente elásticos, tienen una dilatación a la rotura de aproximadamente un 220 ó bien 205 % y son totalmente combustibles.

- 5. Si se aumenta la cantidad de  $\alpha, \omega$ -diurea de peso molecular más elevado del ejemplo 64 de manera que por 60 partes en peso de urea correspondan aproximadamente 100 partes en peso de la diurea de alto peso molecular antes mencionada se obtiene, después de realizar la condensación en la superficie interfase de la matriz así mismo materiales espumados elásticos de células abiertas, que tienen una extraordinaria capacidad de retención para el agua y que con una proporción de aminoplásticos total de aproximadamente un 65 %, referido al material espumado, aun a 35 a 38°C ligan fíjamente aproximadamente un 50 % en agua sin pérdidas por evaporación dignas de mención. Tales materiales espumados permeables al aire y ligadores del agua son excelentes agentes mejoradores del suelo con elevada capacidad en urea rica en nitrógeno ligado.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 66

Se procede como en el ejemplo 64, se emplea sin embargo como matriz cubos de material espumado de poliuretano con las dimensiones del ejemplo 64 que, sin embargo, se preparan de los siguientes componentes:

- 25. a) 100 partes en peso de un poliéster ramificado de dietilenglicol, trimetilolpropano y ácido adípico del índice OH 62, 3 partes en peso de un acelerador (adipinato de la N-dietil-etanolamina), 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica) y 3,6 partes de agua se
- 30.



mezclan. A esta mezcla se agregan 42,5 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato y se mezcla íntimamente con un agitador de altas revoluciones. El material espumado tenía un peso específico de 43 kg/m<sup>3</sup>.

5.

b) Se mezclan íntimamente con un agitador de altas revoluciones como descrito en el ejemplo 64, 100 partes en peso de un propilenglicolpoliéster ramificado del índice OH 56 (trimetilolpropano como molécula iniciadora), 4 partes en peso de agua, 1 parte en peso de un estabilizador de silicona, 0,2 partes en peso de dimetilbencilamina como catalizador y 0,27 partes en peso de la sal de estaño-(II) del ácido 2-etil-caproico con 46 partes en peso de la misma mezcla de poliisocianato como se ha descrito en el ejemplo 64. Peso específico 25 kg/m<sup>3</sup>.

10.

15.

c) Con un mezclador de altas revoluciones se mezclaron 100 partes en peso de un politioéter de tiodiglicol y trietilenglicol (70 : 30) del índice OH 74, 3 partes en peso del adipinato de la N-dietil-etanolamina, 2 partes en peso de un emulsivo (dietilamina oleica), 1,5 partes en peso de agua y 29 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato. Peso específico 73 kg/m<sup>3</sup>.

20.

25.

d) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se preparó de 100 partes en peso de un poliacetal de trietilenglicol, 1,4 butandiol mono-oxietilado y formaldehído (índice OH 70), 25 partes en peso de dimetilbencilamina, 0,2 partes en peso de di-

30.



5. butyllaurato de estaño-(IV), 2 partes en peso de dietil amina oleica y 1,5 partes en peso de agua así como 31 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 65 partes en peso de 2,4 tolulendiisocianato y 35 partes en peso de 2,6-tolulendiisocianato. Peso específico 68 kg/m<sup>3</sup>.
- e) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se preparó de 100 partes en peso de un butandiol-1,4-policarbonato bis-hidroxi alquilizado del índice OH 63, 2,5 partes en peso de dimetilbenzilamina, 0,2 partes en peso de dibutylaurato de estaño-(IV), 2 partes en peso de dietilamina oleica, 1,6 partes en peso de agua así como 31 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-tolulendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-tolulendiisocianato, y que posee un peso específico de 33 kg/m<sup>3</sup>.
- 10.
- 15.
- f) Como matriz se emplea un material espumado de poliuretano elástico que se obtuvo como indicado en el ejemplo 64, pero que para cuya obtención se empleó hexametilendiisocianato como poliisocianato. Peso específico 42 kg/m<sup>3</sup>.
- 20.
- g) Se emplea como matriz un material espumado de poliuretano elástico que se obtuvo como indicado en el ejemplo 64 para cuya preparación se empleó sin embargo tri-(isocianatohexil)-biureto, isoforondiisocianato y m-xilendiisocianato y en proporción 3:1:2. Peso específico 48 kg/m<sup>3</sup>.
- 25.
- h) Se emplea una lámina de material espumado de poliuretano cuya abertura de célula se aumentó produciendo por cm<sup>2</sup> de la lámina por vía mecánica mediante presión
- 30.

- 165-377248



perpendicular con una placa de metal provista de agujas unas 80 células cilíndricas por  $\text{cm}^2$  de folio.

5. i) Se emplea un cubo de espuma dura como matriz cuyo componente polioliol se obtuvo según el procedimiento de la patente alemana 1 049 094 de 1 mol de urea, 3 moles de formaldehído, 0,5 moles de hexantriol y 1 mol de tripropilenglicol y que posee grupos N-metilólicos activos y con 40 partes en peso de una mezcla de isómeros compuesta de 80 partes en peso de 2,4-toluilendiisocianato y 20 partes en peso de 2,6-toluilendiisocianato sin adición de agua, ya que por condensación de los grupos N-metilólicos activos consigo mismo se suministra agua para la reacción de propulsión y además los N-metiloluretanos se descomponen fácilmente bajo decarboxilización y suministran ulterior gas propulsor. La espuma dura posee un peso específico de  $68 \text{ kg/m}^3$ .
- 10.
- 15.

20. Si las matrices se cargan con la mezcla de reacción rica en formaldehído mencionada en el ejemplo 64 se obtienen, con excepción de h) e i), después de realizar la policondensación según el ejemplo 64, unos materiales espumados de células abiertas que con excepción de los materiales h) e i) todos son elásticos y totalmente incombustibles y se componen en un 40 a 48 % en peso de condensados de urea-formaldehído. Los materiales espumados h) e i) son espumas duras de reducida abertura de células y son asimismo incombustibles y posee una proporción en aminoplástico de aproximadamente un 38 % en peso.
- 25.

#### Ejemplo 67

30. Se procede como descrito en el ejemplo 64, se emplea sin embargo un cubo de material espumado de poliure-



- tano que se obtuvo como descrito en el ejemplo 64, pero que contiene sin embargo aproximadamente un 3,9 % en peso de N-metiloldietanolamina incorporado como agente prolongador de cadena básico. Después de impregnar con 154 partes en peso de una solución aproximadamente al 56 % en peso de monometilolurea, 15 partes en peso de isobutiraldehído, 8 partes en peso de crotonaldehído se efectúa la reacción a 110°C en presencia de un catalizador básico que está fijado en el material espumado. Se obtiene un
5. material espumado que tiene células abiertas y se compone en aproximadamente un 80 % en peso de condensados de urea-formaldehído básicamente endurecidos. Es prácticamente incombustible y debido a su grupos básicos es de especial interés para su empleo en el agüecamiento de los terrenos y abonos de las tierras porque mediante los grupos básicos del material espumado se presenta una mejor fijación de las partículas de material espumado con los ácidos húmicos de la tierra.
- 10.
- 15.

Ejemplo 68

20. Se procede como descrito en el ejemplo 64, se sustituye sin embargo la  $\alpha, \omega$ -diurea de alto peso molecular por los siguientes  $\alpha, \omega$ -metoximetiluretanos:
- a) Producto de reacción de 2 moles de metoximetilisocianato con 1 mol de  $\alpha, \omega$ -polietilenglicol del peso molecular promedio 1000.
25. b) Producto de reacción de 2 moles de metoximetilisocianato con 1 mol de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxipoliacetal lineal de trietilenglicol y formaldehído del peso molecular promedio 750.
30. c) Producto de reacción de 2 moles de metoximetil-



isocianato con 1 mol de un  $\alpha, \omega$ -polipropilenglicollineal del peso molecular promedio aproximadamente 2000.

d) Producto de reacción de 2 moles de metoximetil isocianato con 1 mol de un  $\alpha, \omega$ -dihidroxi-tetrametilen-glicoléter del peso molecular promedio 1800.

5.

Todos los demás componentes de reacción son los mismos como en el ejemplo 64.

10.

La carga de los cubos empleados se efectua al máximo después de la condensación bajo las condiciones del ejemplo 64, se obtienen materiales espumados elásticos, de células abiertas, con pesos específicos entre 150 y 190 kg/m<sup>3</sup> que en el caso de a) a d) contienen aproximadamente un 79 a 83 % en peso de condensados de aminoplástico. Todos los materiales espumados son elásticos y totalmente incombustibles.

15.

20.

Sustituyendo en la mezcla de reacción empleada para la formación de aminoplásticos la urea total ó parcialmente por tiourea ó monometilolurea, monometilolurea metiléter ó trimetilolmelamina, dicianidamida y el formaldehído total ó parcialmente por/semiacetales con metanol ó etilenglicol y la condensación en la matriz se realiza como descrito en el ejemplo 64 se obtienen asimismo materiales espumados incombustibles, de células totalmente abiertas, que se componen hasta un 78 % en peso de condensados mixtos de aminoplásticos reticulados y fuertemente elastificados.

25.

#### Ejemplo 69

30.

Se procede como descrito en el ejemplo 64 y la carga de la matriz y la condensación se efectúan en forma continua.



- a) Una cinta sin fin de material espumado de poliuretano de 2 m de ancho y unos 20 cm de altura pasa sobre una cinta de transporte en forma de tamiz por una artesa de carga en la que se alimenta en circuito una solución siempre recién preparada que por litro contiene
5. unas 240 partes en peso de urea, 180 partes en peso de formaldehído monómero y 80 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea al 100 %, fácilmente acuosoluble, habiéndose obtenido esta última como descrito en el ejemplo 64. La cinta de
10. material espumado de poliuretano se comprime mediante un intersticio entre cilindros mecánicamente graduables y se destensan en la artesa de carga cargándose de esta manera de forma que por 1000 partes en volúmen de matriz seca sean recogidos unas 310 partes en volúmen de la solución formadora de aminoplásticos antes mencionada. La
15. cinta de material espumado así cargada pasa sobre la cinta de transporte en forma de tamiz por un horno calentado a  $110^{\circ}\text{C}$  y se extrae de dicha cuba después de un tiempo de permanencia promedio de 10 minutos y en caso dado se corta con un dispositivo cortador adecuado a placas. Las placas secadas en caso deseado en un recinto secador no muestran contracción alguna, son totalmente incombustibles y muestran una vez secadas totalmente una proporción de condensado de urea-formaldehído de aproximadamente un 78 % en peso, calculado sobre el material espumado combinado.
- 25.

Peso específico:  $170 \text{ kg/m}^3$

Dilatación a la rotura: 180 %

Elasticidad: 34

30. b) Si en esta forma de fabricación continua de los



- materiales espumados combinados en el baño de carga por litro de la solución arriba mencionada se sustituye 50 partes en peso de formaldehído monómero por una mezcla de 13 partes en peso de cloruro potásico, 4 partes en peso de sulfato amónico, 10 partes en peso de amonifosfato sódico secundarios, 6 partes en peso de hidrogenofosfato de calcio, 4 partes en peso de sulfato de magnesio, 4 partes en peso de sulfato potásico, 5 partes en peso de nitrato sódico y 4 partes en peso de minerales de arcilla en forma de mica, entonces se obtiene una vez realizada la condensación un material espumado que incluye aproximadamente un 15 % de sales laminadas orgánicas nutrientes para las plantas. Aquí se ha acelerado el desarrollo de la condensación mediante desplazamiento del pH debido al enlace del amoniaco como hexametilentetraamina bajo liberación de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico fuera del sulfato amónico.

5.  
10.  
15.

Ejemplo 70

- Se procede como descrito en el ejemplo 64, se emplean los participantes en la reacción allí mencionados, pero antes de agregar la  $\alpha, \omega$ -diurea de alto peso molecular lineal se disuelven en ésta distintas sustancias de efecto insecticida ó bién fungicida con grupos reaccionables con el formaldehído. La solución de los siguientes compuestos se efectúa a 100° en la  $\alpha, \omega$ -diurea anhidro, Se emplean las siguientes partes en peso de los siguientes compuestos:

20.  
25.  
30.
- a) 20 partes en peso de dicloromaleinimida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
  - b) 20 partes en peso de fenotiacina por 60 partes

377248<sup>6</sup>



en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.

- c) 20 partes en peso de heptadecilimidazolidina por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- d) 20 partes en peso de dicloro-fenoxiacetamida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
5. e) 20 partes en peso de tricloroacetamida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- f) 20 partes en peso de fluroacetamida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
10. g) 20 partes en peso de 2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- h) 20 partes en peso de 3-amino-triazol por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- i) 20 partes en peso de 3-cloro-2-oxibenceno-1-carboxiamida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
15. j) 20 partes en peso de hidrazida maleica por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- k) 20 partes en peso de pentaclorobenzamida por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
20. l) 20 partes en peso de 1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil)-urea por 60 partes en peso de  $\alpha, \omega$ -diurea.
- Las soluciones a) a l) se mezclan rápidamente en caliente, cada vez con una solución de 15 partes en peso de agua y 30 partes en peso de solución de formaldehído al 30 % mediante un agitador rápido con la solución de urea-formaldehído del ejemplo 64 e inmediatamente se aspira en un cubo de material espumado de poliuretano con el peso específico 25 kg/m<sup>3</sup> como matriz, en presencia de 7 mg de ácido fosfórico. Una vez efectuada la condensación según el ejemplo 64 se obtienen materiales espumados
- 25.
- 30.

377248



áltaamente elásticos que tienen las células totalmente abiertas y que en todos los casos a) a l) contienen los compuestos de bajo peso molecular mencionados homogéneamente repartidos, laminados, incluidos ó químicamente incorporados.

5.

Empleando en lugar de la  $\alpha, \omega$ -diurea correspondientes cantidad en peso de una  $\alpha, \omega$ -N-metoximetiluretano de 2 moles de metoximetilisocianato y 1 mol. de ácido  $\alpha, \omega$ -dihidroxipropietilénico,  $\alpha, \omega$ -dihidroxipolietrametilenglicol ó  $\alpha, \omega$ -dihidroxipoliacetal del formal-

10.

dehido y trietilenglicol de peso molecular promedio 1600 a 2000, como disolventes para los compuestos a) a l), entonces se obtienen después de la condensación mixta con urea y formaldehido en las superficies interfase de la matriz asimismo unos materiales espumados elásticos, totalmente de células abiertas, con una proporción de aproximadamente un 79 % en peso de condensados mixtos, referido al material espumado.

15.

- NOTA -

20.

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. También

25.

se hace constar que el invento corresponde a cuatro Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fechas y números siguientes: 7 de marzo de 1969, nº P 19 11 643.9; 7 de marzo de 1969, nº P 19 11 644.0; 7 de marzo de 1969, nº P 19 11 645.1 y 23 de octubre de 1969, nº P 19 53 347.2,

30.

acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los



Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre PROCEDIMIENTO PARA EL HINCHAMIENTO DE MATERIALES ESPUMADOS;

5. caracterizándose por lo siguiente:

10. 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para el hinchamiento de materiales espumados, bajo fijación irreversible del estado de hinchamiento, caracterizado porque en la interfase de materiales espumados hinchables, por lo menos parcialmente con células abiertas, preferentemente materiales espumados conteniendo grupos de uretano, y/o urea, y/o amida, y/o isocianurato, se efectúa una reacción elegida entre reacciones de adición, de poliadición, de condensación, de policondensación, de polimerización radicalar o iónica, de copolimerización o polimerización de injerto de monómeros saturados o insaturados, capaces de polimerización, reacciones de oxidación, de reducción o iónicas, formaciones de sal diazoica, y reacciones de precipitación reticulantes, bajo la formación de sustancia sólida.

20. 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material espumado, como mínimo parcialmente con células abiertas, se emplea un material espumado de poliuretano.

25. 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque como material espumado, como mínimo parcialmente con células abiertas, se emplea un material espumado de poliuretano elástico, de células abiertas, con un peso específico de 8 hasta 60 kg/m<sup>3</sup>.

30. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 3,



caracterizado porque como mínimo uno de los participantes en la reacción se emplea en la reacción de interfase de los materiales espumados, como mínimo parcialmente con células abiertas, a presión más baja, normal o más elevada, en forma de gas, vapor o niebla.

5.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de adición o de poliadición se efectúan reacciones de mono- y/o poliisocianatos, bien consigo mismo o con compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reacción, y/o compuestos etilénicamente insaturados, en presencia de catalizadores, ascendiendo la cantidad de los mono- o poliisocianatos y, en caso dado, los compuestos con átomos de hidrógeno capaces de reacción, como mínimo a un 15 % en peso del material espumado.

10.

15.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de bases terciarias, fenolatos alcalinos, hexahidrotiazinas, tris-dimetilaminometilfenol, tributilfosfina, tributilarcina, formiato de sodio y potasio, peróxido benzoílico,  $\alpha, \alpha'$ -azodiisobutironitrilo, en caso dado, en presencia de epóxidos como catalizadores.

20.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 y 6, caracterizado porque como poliisocianatos se emplean bien retpoliisocianatos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o sus soluciones en poliisocianatos líquidos arbitrarios.

25.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 y 6, caracterizado porque como poliisocianatos se emplean diisocianato-poliésteres, -poliéteres, -polioéteres, -poliace

30.



tales y -policarbonatos de peso molecular 400 a 10.000, solos o en mezcla con otros poliisocianatos.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 a 8, caracterizado porque el metoximetilisocianato se emplea simultáneamente en cantidades de un 1 a un 10 % en peso, referido al poliisocianato.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 a 8, caracterizado porque se emplean simultáneamente poliace-  
timinas y/o aldeminas.

10. 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 a 8, caracterizado porque se emplean simultáneamente semiaceta-  
les del formaldehído, del cloral, N-metilolcaprolactama, fenoles metilados,  $\alpha, \omega$ -diureas lineales ó  $\alpha, \omega$ -metoxi-  
metiluretanos con pesos moleculares medios de 400 a 10.000.

15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 5 a 8, caracterizado porque se emplean simultáneamente pequeñas  
cantidades de retardadores de la reacción.

20. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a  
12, caracterizado porque como reacciones de adición se  
efectúan reacciones de poli- y/o monoisocianatos con am-  
niaco gaseoso.

25. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
a 4, caracterizado porque como reacciones de poliadición  
se efectúan reacciones de poliepóxidos, obtenidos de 4,4'-  
-dihidroxidifenildimetilmetano y epíclorhidrina, con am-  
niaco gaseoso y/o etilendiamina y/o vapores de dietilen-  
triamina.

30. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
a 4, caracterizado porque como reacciones de adición y  
poliadición se efectúan reacciones de cianuratos y/o po-



liciamuratos, en caso dado en presencia de compuestos de vinilo polimerizable, con amoniaco gaseoso o vapores de etilendiamina y/o trietilentetramina.

5. 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de poliadición se efectúan reacciones de poliaminas y/o poliamidoaminas con acrilonitrilo gaseoso y/o formaldehido.

10. 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de poliadición se efectúan reacciones de ácidos policarboxílicos con metoximetilisocianato gaseoso.

15. 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de adición se efectúan adiciones de cloral gaseoso con dimetil- o dietilfosfito.

20. 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de adición y poliadición se efectúan reacciones de urea, tiourea, diaciandiamida, melamina, anilina, 4,4'-diaminodifenilmetano, hexametilendiamina, isoforonfiamina y/o cililendiamina, fenol, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano, resorcina, pirocatequina, pirogalol, ciclohexanona, con formaldehido gaseoso, cloral o acroleina.

25. 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de polimerización se efectúan polimerizaciones iónicamente catalizadas de compuestos olefínicamente insaturados, en presencia de óxido propilénico gaseoso, cloruro de vinilo, acrilonitrilo ó dióxido de azufre.

30. 21ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4,



caracterizado, porque como reacciones de polimerización iónica se efectúan polimerizaciones de óxido etilénico, óxido propilénico, epiclorhidrina, sulfuro etilénico, fenilglicidiléter, óxido de estireno, óxido ciclohexénico, carbonato glicólico, propiolactona, en presencia de óxido etilénico gaseoso, óxido propilénico.

5.

22<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de polimerización se efectúan polimerizaciones aniónicamente catalizadas de caprolactama en presencia de vapores de caprolactama y metoximetilisocianato gaseoso como co-catalizador.

10.

23<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de polimerización se efectúan polimerizaciones de ciclopentadieno, di-ciclopentadieno, ciclopenteno, butadieno y etileno con dióxido de azufre gaseoso.

15.

24<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como polimerizaciones por formadores de radicales, luz, calor o radiación rica en energía se efectúan polimerizaciones catalizadas de estireno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, metacrilato de  $\beta$ -hidroxipropilo, semi-, di- o poliésteres del ácido maleico y fumárico, metacrilato de glicido,  $\alpha$ -metilestireno, acrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilamidametilolmetiléter, semi-éster trietilenglicólico de ácido maleico, isocianatoetilmetacrilato en presencia de dióxido de azufre gaseoso, cloruro de vinilo, formaldehído o ácido fórmico.

20.

25.



30.

25<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



4, caracterizado porque como reacciones de polimerización copulada y poliadición se efectúan polimerizaciones y poliadiciones de estireno, anhídrido maleico y fumárico, sus ésteres o poliésteres con isocianatoetilmetacrilato y amoniaco gaseoso y/o etilendiamina.

5. 26ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de polimerización se efectúan polimerizaciones radicalárm<sup>e</sup>nt<sup>e</sup> catalizadas del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, semiéster del ácido maleico con estireno, en presencia de dióxido de azufre gaseoso.

15. 27ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque como reacciones de polimerización se polimeriza formaldehido y/o un compuesto suministrador de formaldehido y/o tioformaldehido y/o trioxano, en caso da do en presencia de acetales cíclicos, éteres cíclicos o tioéteres, carbonatos cíclicos, monómeros de vinilo o tri cloro- o trifluoracetaldehido, en caso dado, en presencia de catalizadores de polimerización.

20. 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque se emplea formaldehido áltamente purificado o gases de formaldehido con contenidos en agua hasta un 5 %.

25. 29ª.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque como catalizadores de polimerización se emplean sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos o dibutildilaurato de estaño-(II), en caso dado con otros catalizadores de isocianato en si conocidos.

30. 30ª.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el formaldehido se polimeriza en ban

377248



das sin fin de material espumado de poliuretano, en una forma continua, en un recinto de gasificación.

5. 31ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de condensación se efectúan condensaciones de cloruro cianúrico con amoníaco gaseoso, metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, dietilamina.
10. 32ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de policondensación se efectúan reacciones de bis-cloroformiato, anhídridos policarboxílicos, cloruros de ácidos y/c ésteres con amoníaco gaseoso y/o etilendiamina.
15. 33ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de policondensación se efectúa la policondensación de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano en presencia de aceptores de ácido con fosgeno gaseoso.
20. 34ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de condensación se efectúan condensaciones de soluciones o látices de polímeros que contienen grupos hidroxilo, COOH, amino, amida, grupos de uretano, urea, copolímeros, copolímeros de injerto y productos de poliadición con formaldehído gaseoso y/o metoximetilisocianato.
25. 35ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de condensación se efectúan reacciones de compuestos carbonílicos con compuestos de nitrógeno capaces de formar aminoplásticos.
30. 36ª.- Procedimiento según la reivindicación 35,



- caracterizado porque como compuestos de nitrógeno capaces de formar aminoplásticos se emplean  $\alpha, \omega$ -diúreas de alto peso molecular y/o sus compuestos N-metilólicos y/o N-metilolalquiléteres y/o  $\alpha, \omega$ -bis-alcoximetiluretanos, que entre los grupos funcionales en las posiciones  $\alpha, \omega$  contienen restos de poliéter, politioéter, poliacetal, poliéster o policarbonato del peso molecular medio de 400 - 10.000 y en caso dado adicionalmente grupos uretano o urea sustituida, y/o urea.
- 5.
10. 37<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 35 y 36, caracterizado porque como  $\alpha, \omega$ -diúreas lineales se emplean productos de reacción de 1 mol de un poliéter que muestra grupos isocianato de óxido metilénico y/o óxido propilénico y/o tetrahidrofurano con 2 moles de amoniaco.
15. 38<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 35 y 36, caracterizado porque como  $\alpha, \omega$ -bis-alcoximetiluretanos lineales de alto peso molecular se emplean productos de reacción de 1 mol de un  $\alpha, \omega$ -polietilenglicol y/o de un  $\alpha, \omega$ -politetrametilenglicol con 2 moles de metoximetilisocianato.
20. 39<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 35, caracterizado porque como compuestos de nitrógeno capaces para la formación de aminoplásticos se emplean urea, tiourea, metilendiurea, isobutilidenurea, biuret, dician diamida y/o melamina, y/o sus compuestos metilólicos, y/o sus metil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiléteres.
25. 40<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 35 a 39, caracterizado porque como compuestos de carbonilo se emplea formaldehido libre y/o sus semiacetales de alcoh
- 30.

377248



les mono- o polifuncionales.

5. 41<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 35 a 39, caracterizado porque como compuestos de carbonilo se emplean acetaldehído, isobutiraldehído, n-butiraldehído, cloroacetaldehído, tricloroacetaldehído, acroleína, metacroleína, crotonaldehído, glioxal, acerona, metil-isobutilcetona, ciclohexanona, en caso dado con formaldehído.
10. 42<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 35 a 41, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de sales nutritivas para las plantas, inorgánicas, solubles o dispersables en agua.
15. 43<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 35 a 42, caracterizado porque se emplean compuestos de bajo peso molecular de actividad contra los hongos, virus, bacterias y otros organismos parasitarios, que con relación a los compuestos carbonilo contienen átomos de hidrógeno capaces de reacción en proporciones de un 0,5 a un 30 % en peso, referido a los productos del procedimiento.
20. 44<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de oxidación se efectúan reacciones del o,o'-dimetilfenol en presencia de sales de Cu(I) y Cu(II) y aminas terciarias con aire o oxígeno gaseoso.
25. 45<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de oxidación se efectúan reacciones de glicéridos de ácido graso de linaza y/o amidas de ácido graso de linaza, uretanos y poliuretanos en presencia de naftenato de cobalto con ai
30. re u oxígeno gaseoso.



5. 46<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de oxidación se efectúan oxidaciones de anilina, 4,4'-diaminodifenilmetano, o-aminofenol, p-fenilendiamina, N,N-dimetilani-  
lina,  $\alpha, \omega$ -diamino-poliuretanos en presencia de sales de Cu(I) o bien Cu(II) y piridina o aminas terc., con aire u oxígeno.

10. 47<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de reducción se efectúa la reducción de dióxido de azufre gaseoso con productos de adición de 1 mol de trimetilamina o trietil-  
amina y 3 moles de ácido fórmico a azufre.

15. 48<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de iones y po-  
lliones se hacen reaccionar ácidos monómeros o polímeros, orgánicos o inorgánicos con amoniaco húmedo, gaseoso, a sales amónicas.

20. 49<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de iones se ha-  
cen reaccionar soluciones de cloruro de calcio, cloruro de magnesio, silicato o aluminato de sodio con amoniaco húmedo, gaseoso y dióxido de carbono.

25. 50<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como reacciones de iones se  
hacen reaccionar hidróxidos y oxidihidratos del calcio, magnesio, aluminio, bario, cinc, silicio, titanio con dióxido de azufre húmedo, gaseoso.

30. 51<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque como reacción de iones se efectúa la  
reacción de ácido antimoniltartárico con amoniaco gaseoso.



52ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 51, caracterizado porque la realización de la reacción se efectúa en moldes cerrados.

- 5. 53ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 52, caracterizado porque se emplean partículas de material espumado de poliuretano elástico, de células abicr-tas, con diámetros de 3 a 50 mm para la realización de la reacción de interfase y como mínimo uno de los parti-cipantes en la reacción se deja accionar en fase gaseosa sobre el material espumado.
- 10.

54ª.- Procedimiento para el hinchamiento de mate-riales espumados, tal y como queda sustanciálmente des-crito en la presente Memoria.

- 15. Esta Memoria consta de 183 hojas escritas a máqui-na por una sola cara.

Madrid

6 JUL 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. SOMEZ ACEBO Y MODER  
Firmado: F. Hernández Rada