



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO 446640	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO P 25 14 633.2	(32) FECHA 3 de abril de 1.975	(33) PAIS ALEMANIA
--	--	------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES ESPUMADOS

(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES) Kuno Wagner
--

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO
--

Por la publicación alemana DOS 2 324 134 se conoce un procedimiento para la obtención de materiales espumados de poliuretano, en el que se hacen reaccionar compuestos polihidroxílicos especiales con poliisocianatos en presencia de agentes de propulsión en sí conocidos y, en caso dado, en presencia de ulteriores aditivos en sí conocidos. Estos compuestos polihidroxílicos especiales representan dispersiones de condensados de aminoplasto en compuestos polihidroxílicos orgánicos, donde la obtención de los condensados de aminoplasto se efectúa por oligo- o bien policondensación de sustancias capaces para la formación de aminoplastos en los compuestos polihidroxílicos orgánicos como medio de reacción. Preferentemente se emplea aquí como medio de reacción polihidroxi polióter con un peso molecular entre 250 y 14.000.

Las dispersiones empleadas según esta publicación como compuesto polihidroxílico especial representan unos productos estables, que no tienden a sedimentar. Sorprendentemente se ha demostrado ahora que también las dispersiones no estables a la sedimentación de los condensados de aminoplasto en los compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, de un peso molecular entre 400 y 10.000 y/o poliisocianatos son adecuados como materiales de partida para la obtención de materiales espumados de poliuretano con valiosas propiedades.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de materiales espumados por reacción de poliisocianatos con compuestos que llevan como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 400 y 10.000

5 en presencia de agentes de propulsión en sí conocidos y, en caso dado, en presencia de compuestos como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400 así como, en caso
10 dado, en presencia de agentes auxiliares y aditivos para la espumación en sí conocidos, caracterizado porque los poliisocianatos y/o los compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 400 y 10.000 se emplean en forma de dispersiones sedimentantes, redispersables, que como fase dispersa contienen condensados de aminoplasto.

Son objeto de la presente invención asimismo los materiales espumados de poliuretano así obtenibles.

15 Bajo aminoplastos en el sentido de la presente invención se entienden los productos de oligo- y policondensación arbitrarios que se obtienen en forma en sí conocida por oligo- o bien policondensación de compuestos de carbonilo, especialmente formaldehído, con compuestos de nitrógeno que reaccionan con compuestos de carbonilo bajo oligo-
20 o bien policondensación, preferentemente a través de grupos N-alquilol, especialmente etapas intermedias que llevan grupos N-metilol. Tales aminoplastos, o bien tales reacciones de condensación que conducen a su formación, se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
25 tomo XIV, parte 2, (1963), Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, páginas 319 - 402. Aminoplastos en el sentido de la presente invención son también los condensados mixtos de tales compuestos de nitrógeno y compuestos libres de nitrógeno, especialmente fenoles o bien derivados del fenol, con com-
30 puestos de carbonilo, especialmente formaldehído, pudiendo-

se emplear los fenoles o bien los derivados de fenol en cantidades de hasta un 60 % en peso, referido a la suma de los compuestos de nitrógeno y fenoles.

5 Compuestos de partida adecuados son, por lo tanto, los compuestos de nitrógeno arbitrarios, capacitados para la formación de aminoplastos, tales como, por ejemplo, poliamidas de ácido policarboxílico, uretanos y poliuretanos, úreas, tiúreas, biuretos, amidinas, guanidinas, melaminas, arilaminas, compuestos de amoníaco, especialmente en
10 combinación con quinonas, tal como benzoquinona como compuestos carbonilo, hidrazinas, hidrazida y similares compuestos de nitrógeno capacitados para la formación de aminoplasto.

A continuación se mencionan algunos representantes
15 típicos como ejemplo de tales compuestos adecuados: úrea, diúreas, tales como, por ejemplo, hexametilendiúrea, tetrametilendiúrea, etilendiúrea, acetilenurea, dimetilacetilenurea, diamida de ácido oxálico, diamida de ácido succínico, diamida de ácido adípico, mono- o bishidrazidas, hidrazodicarbónamida, éster de ácido carbacínico, éster de ácido hidrazodicarboxílico, mono- y, especialmente, diuretanos, tales como los productos de reacción de mono- o bis-cloroformatos aromáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y alifáticos con amoníaco y aminas primarias, melamina, dicianidamida,
20 cianamida, aminoguanidina, dicianidamidina, guanaminas, guanazoles, además, poliúreas, tal y como se obtienen por reacción de di- o triisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, así como también biuret poliisocianatos con amoníaco o aminas primarias.

30 Para la obtención de los polvos de aminoplasto re-

dispersables se hacen reaccionar bien los compuestos de nitrógeno mencionados como ejemplo con compuestos de carbonilo, especialmente con formaldehído o bien con compuestos disociadores de formaldehído, o bien se emplean los compuestos que llevan grupos N-alquilol, preferentemente N-metilol, correspondientes a los compuestos de nitrógeno mencionados como ejemplo, o también los correspondientes C₁-C₄-alquiléteres de estos derivados de N-alquilol, solos, o en combinación con aldehídos o cetonas, especialmente con formaldehído.

Compuestos de nitrógeno asimismo bien adecuados son las α,ω -diúreas y/o sus compuestos N-metilólicos y/o N-metilolalquiléteres y/o α,ω -bis-alcoximetiluretanos, que llevan entre los grupos funcionales en las posiciones α,ω restos de poliéter, polioéter, poliacefal, poliéster, poliésteramida o policarbonato del peso molecular medio entre 400 y 10.000 y, en caso dado, adicionalmente grupos uretano o grupos úrea sustituidos. Estos compuestos de nitrógeno de mayor peso molecular se pueden hacer reaccionar, en caso dado, junto con los compuestos de nitrógeno de bajo peso molecular ya mencionados. Son aquí especialmente preferentes como compuestos de nitrógeno de alto peso molecular capacitados para la formación de aminoplasto los compuestos hidrosolubles o dispersables en agua, por ejemplo, los compuestos que llevan entre los grupos funcionales en las posiciones α,ω restos de óxido polietilénico o restos de copolímeros del óxido etilénico con óxido propilénico, o bien tetrahidrofurano, o de poliacetales hidrosolubles, obtenidos de di-, tri- o tetraetilenglicol y formaldehído.

Si bien, los compuestos de nitrógeno capacitados

para la formación de aminoplastos o bien sus compuestos N-metilólicos de bajo peso molecular anteriormente mencionados representan los productos de partida preferentes, puede ser, sin embargo, conveniente modificar los productos de partida preferentes también con otros compuestos que están, por ejemplo, capacitados para la condensación de formaldehído, ya que de esta manera se pueden variar ventajosamente en forma dirigida las proporciones C/O N de los condensados, la adhesión, las propiedades físicas de los productos de poliadición de diisocianato preparados de ellos, tales como su dureza, su esponjabilidad, su capacidad de retención de agua, su estabilidad a la putrefacción, su resistencia al aceite y a la bencina, su capacidad de recepción de agua, su estabilidad biocida, bactericida, fungicida, o bien la eficacia conforme a su empleo deseado. Sean mencionados, por ejemplo, los compuestos que se pueden incorporar rápida y fácilmente por condensación mixta: poliuretanos y poliúreas con grupos NH_2 finales, poliamidas de poli-(β -alanina) con pesos moleculares hasta 2000, N-metilolmetiléteres de policaprolactama, politiolactamas, polipéptidos de ácidos N-carboxi- α -aminocarboxílicos, poliamidas de bajo peso molecular de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas, poliamidas de componentes cicloalifáticos y componentes aromáticos, poliamidas con átomos de O o bien S o N como heteroátomos, poliésteramidas, condensados mixtos que además de grupos amida contienen grupos éster, uretano o úrea, las mono- y poliaminas etoxiladas y propoxiladas, polihidrazidas y poliamino-triazoles, polisulfonamidas, condensados mixtos de fenol-formaldehído con úrea, melamina y diciandiamida, condensados de anilina-formaldehído de bajo peso molecular, amidas de ácido sulfónico, mono- y dinitratos, acrilonitrilo, urotro-

pina, hexahidrotriazinas de aminas primarias y formaldehido, bases de Schiff y cetiminas o policetiminas, tal como, por ejemplo, aquéllas de un mol de hexametildiamina y 2 moles de ciclohexanona, los productos de poliadición y los productos de policondensación de la melamina y 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 puede ser interesante la incorporación en proporciones de un 0,5 hasta 20 % de compuestos de estilbena con agrupaciones tendentes a la formación de N-metilol y otros medios de blanqueo, por ejemplo, aquéllos que poseen un grupo sulfonamida insustituído en su molécula. Sean mencionadas también la 1,3,5-tri(4'-sulfamilfenilamino)-triazina, melaminmono-metilen-acrilamida, los compuestos ureido y tioureido con un grupo vinilo en caso dado sustituido y grupo metilol alquilado (patente alemana 1 018 413), N-cicloalquil-N'-dialquilúreas, alquilenéteres de la salicilamida, bencenosulfonamida, los productos de reacción del isocianato metoximetílico con mono-, di- y poliaminas, las carbaminilamidas de la patente alemana 943 329, los monoureidos del ácido N-di-carboxílico, los ésteres de los monoureidos del ácido α -olefin-N-dicarboxílico de la patente alemana 1 005 057, los productos de adición o bien de condensación de compuestos carbonílicos y ésteres de ácido hidrazincarboxílico, 2-hidrazino-4,6-bis-dietilamino-1,3,5-triazina, monometoxidirodanotriazina, etilaminodirodanotriazina, las hidrazidas de ácido sustituidas de isopropilhidrazina y ácido estearínico, 2-aminotiazol, 2-aminotriazol, dicloromaleinimida, los productos de reacción de 1 mol de metoximetilisocianato y 1 mol de trimetilolaminome-

tano, los productos de adición o bien de condensación de cloruro de ácido N-carbonilsulfamínico con amoníaco, aminas primarias, además hidrazida de ácido maléico, hidrazodicarboxilato de dietilo, hidrazodicarbonamida, hidroxietiluretano, fenilhidrazina, bis-biguanidas, aminoguanidina, disodio-etilenbisditiocarbamatos, amidas de ácido fosfórico y fosforoso, acilaminoguanidina, benzoildiciandiamida, 5-amino-1,2,4-triazoles 1,3-disustituídos según la patente alemana 1 241 835 y las monoamidas de ácido maléico. Además, las poliúreas, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco y monoaminas sobre los ésteres isocianatoarílicos de los ácidos fosfórico, tiofosfórico, fosfónico, tiofosfónico según la patente alemana 1 129 149. Las mezclas de 1,3-dimetilol-5-alkuil-hexahidro-1,3,5-triazona-(2) y las metilolúreas de la patente alemana 1 133 386, los productos de condensación de diciandiamida y nitrilos, tales como 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazina (= benzoguanamina), isobutiliden-diúrea, α -cloroisobutiliden-diúrea, metacrilamido-bencenosulfón-(N-metansulfonil)-amida, dimetilolglioxalmonoureina, las ditioúreas, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco o aminas primarias con los isotiocianatos según la patente alemana 1 241 440; además, los isóúrea-éteres y derivados de isobiuretéteres (patente alemana 1 240 844), úreas alifáticas sustituidas por ciano, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco con isotiocianatos alifáticos sustituidos por ciano según la patente alemana 1 121 606, los condensados mixtos de bajo peso molecular de melamina, úrea, diciandiamida y tióúrea, las poliureidopoliamidias metiloladas, que se pueden obtener según la patente alemana 1 034 857 de ξ -caprolactama, dietilentriamina y ulterior condensación de úrea y adición de formaldehído. Sean también mencionadas las

resinas de aminoplasto de diciandiamida, formaldehído y ácido fórmico según la patente alemana 1 040 236, los productos de condensación de aminas primarias, epíclorohidrina y úrea, los productos de condensación que se obtienen por reacción
5 de fenoles sulfometilados y mono-, di- o trimetilolúrea, o compuestos metilólicos de amidas de ácido, los productos de oxetilación de dietilentriamina, los condensados hidrosolubles de hexametilolmelamina y sus productos de reacción con epíclorohidrina, los condensados mixtos de bajo peso
10 molecular de úrea-fenol, N,N'-dimetilolurona, metilen-bis-metiluron-metiléter, los condensados mixtos de melamina y amelina; los productos de condensación de óxido trimetilol-fosfínico y metilolmelamina, los condensados mixtos de melamina, formaldehído y poliaminas, tal y como se pueden obtener según la patente alemana 1 059 659, los condensados mixtos
15 conteniendo grupos metilol de un mol de benzoguanamina, 3 moles de melamina y 5 moles de formaldehído, los condensados mixtos de diciandiamida y ácidos naftalinsulfónicos condensados con formaldehído, los productos de condensación hidrosolubles de tri- y tetrametilolmelamina, que, en caso
20 dado, pueden estar modificados con otros compuestos capacitados para la formación de aminoplastos; además los condensados mixtos conteniendo grupos metilol de melamina, úrea, guanidina, diciandiamida, formaldehído y malonato de dietilo, los productos de condensación resinosos hidrosolubles de
25 1 mol de úrea y 1 a 2 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico, las alquilendimelaminas, tal y como se pueden obtener por reacción de diciandiamida con cianaminonitrilos en presencia de KOH, los productos de condensación de mono- y
30 dimetilolúrea o tióúrea con glioxal, los carbamidmetiloléte-

res modificados según la patente alemana 1 017 787, por ejemplo, aquéllos de úrea, melamina, butanol y ácido metacrílico, los productos de reacción de los productos de condensación con formaldehído de compuestos del grupo amino-triazino o del grupo úrea, que tienen grupos N-metilol li-
5 bres 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 metilol, los compuestos metilólicos de los productos
10 de reacción de diisocianatos con 1 mol de etilenimina y 1 mol de amoníaco o aminas primarias, metacrilamida- y acrilamida-metilolmetiléter, los compuestos metilólicos de los derivados de N-vinilo de úreas cíclicas N,N'-alquiladas, tal como N-vinil-N,N'-etilenúrea, los compuestos metilólicos
15 de amidas del ácido fosfórico y tiofosfórico, los compuestos metilólicos de biguanidas, los productos de adición que contienen grupos metilol de los ésteres de ácido carbámico y glioxal, las hidrazidas de ácido mercaptograso conteniendo grupos metilol de tioglicolato de metilo e hidrazina; ade-
20 más, formamida, terc.-butilformamida, poliúreas de tetraetilenpentaamina y úrea, derivados amónicos cuaternarios conteniendo grupos metilol de la aminoacetoguanamina según la patente alemana 1 032 259, los compuestos N-metilólicos de biuret o bien de derivados de biuret N-alquilados. Sean
25 también mencionados la bencenosulfoalilamida, metanosulfoalilamida, dimetilaminosulfoalilamida, los compuestos metilólicos de hidantoína y derivados, los compuestos metilólicos de las amidas del ácido salicílico, tales como 5-cloro-2-oxi-benceno-1-carboxil-n-amilamida, las amidas del ácido diclorofenoxiacético, ácido 2-amino-4-(etiltio)-butírico, ácido
30

2-amino-4-metoxibutírico, ácido 2-amino-4-(metilsulfonil)-butírico, que son activos contra hongos, virus, bacterias y otros organismos parasitarios y que se pueden fijar primeramente a través de condensaciones de formaldehído en los productos del procedimiento. También entran en consideración los compuestos metilólicos de los productos de condensación de bajo peso molecular de lactim-O-alkiléteres cíclicos, tales como butirolactiméter, valerolactiméter, caprolactiméter con hidrazinas monoaciladas o bien úrea, tiourea, bishidrazinas y semicarbazida.

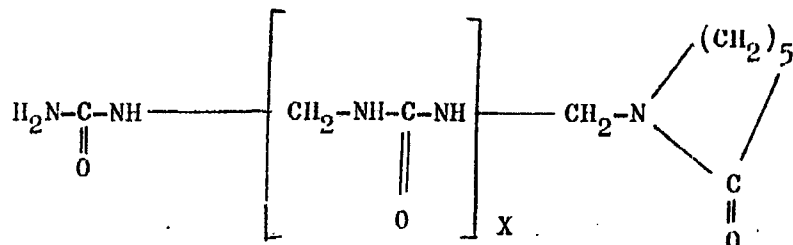
Los compuestos de nitrógeno de alto peso molecular, capacitados para la formación de aminoplasto, arriba mencionados, se pueden emplear ventajosamente en una cantidad de un 0 - 40 % en peso, referido a los compuestos de bajo peso molecular capacitados para la formación de aminoplasto.

Otras sustancias capacitadas para la formación de aminoplasto son, por ejemplo, los compuestos de N-formilo polifuncionales o los compuestos de aceto, tales como, por ejemplo, aquéllos de hidrazina, N-metilhidrazina, N,N-dimetil- y dietilhidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metilpropilendiamina-(1,3), pentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, undecametilendiamina, diaminometilciclobutano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diaminodieciclohexilmetano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 1-metil-2,6-diaminociclohexano, m-xililendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, p-aminobencilamina, 3-cloro-4-aminobencilamina, hexahidrobencidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, p-fenilendiami-

na, tolulendiamina-(2,4), 1,3,5-trisopropilfenilendiami-
na-(2,4), 1,3,5-trimetilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-
diethyl-fenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-diethylfenilendia-
mina-(2,6), 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenil-
éter.

Las poliaminas formiladas antes mencionadas son, sin embargo, también en estado sin acilar, es decir, como poliaminas libres, valiosos compuestos capacitados para la formación de aminoplasto, pudiéndose hacer reaccionar, especialmente con formaldehído, a valiosos condensados de poli-hexahidrotriazina altamente reticulados.

Como especialmente valioso se ha acreditado el empleo simultáneo de 0,5 - 30 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida formadores de aminoplasto, de interruptores de cadena hasta ahora no conocidos. Sean aquí mencionadas especialmente las lactamas, tales como ϵ -caprolactama, valerolactama, butirolactama y las correspondientes tiolactamas. Para las reacciones de interrupción de cadena para regular las propiedades de viscosidad de las dispersiones se pueden emplear, sin embargo, también otros compuestos monofuncionales, tales como, por ejemplo, formamida o acetamida, o también polialcoholes tales como glicerina, azúcar de caña, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol. Como interruptor de cadena tiene preferencia la ϵ -caprolactama, donde, por ejemplo, en el caso de la obtención de polimetilénúreas se pueden obtener series polimerohomólogas de policondensados conteniendo unidades de lactama en posición final, enlazadas por metileno, de fórmula



donde X = 4 - 20.

Para la regulación de las cadenas, por ejemplo, de las condensaciones de la polimetilénúrea, polimetilentiúrea, polimetilénmelamina, empleadas preferentemente según la presente invención, y sus productos reticulados por formaldehído en exceso, puede ser además ventajoso emplear como interruptores de cadena los compuestos siguientes en proporciones de 0,5 - 30 % en peso, referido a los sólidos:

- 5 2,4-diclorofenoxiacetoamidas, por ejemplo, la N-metilamida, N-etilamida, N-butilamida, ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético y su amida y las amidas N-sustituídas, ácido 4-(2,4-dicloro fenoxi)-butírico, tricloroacetamida, ácido 2,2-dicloro-propiónico, 2,2-dicloropropionamida, los compuestos N-metilólicos de la 2,2-dicloropropionamida, el N-metilolmetiléter de la 2,2-dicloropropionamida, la dialilamida del ácido cloroacético, además, los uretanos, tales como N-(3-clorofenil)-carbaminato de isopropilo, N-(4-clorofenil)-N,N'-dimetilúrea, los uretanos de isocianatos aromáticos en caso
 10 dado conteniendo varios átomos de cloro con isopropanol o metilisocianato e isopropanol. También entra en consideración la incorporación de triazinas conteniendo halógeno, tales como 2-cloro-4,6-bis-etilamino-s-triazina y de los compuestos de formilo de la aminoguanidina, además, imidazol, 2-metilimidazol, benzimidazol, mercaptobenzimidazol.
 15
 20
 25

Además, sean mencionados: 3-amino-triazol, N-ciclohexil-N',N'-dimetilúrea, disodio etilenbisditiocarbamato, 5-cloro-2-oxi-benceno-1-carboxil-n-amilamida, el compuesto metilólico de 5-cloro-2-oxibenceno-1-carboxilamida, además
5 de los compuestos N-metilólicos que se pueden obtener del cloroformiato del hexacloroisopropanol con amoníaco y ulterior reacción de formaldehído.

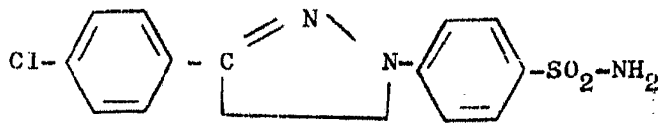
Como interruptores de cadena son fundamentalmente adecuados todos los compuestos que presentan solamente un
10 grupo que participa en la reacción de condensación que conduce a la formación de aminoplasto.

En una forma de ejecución especialmente interesante se puede efectuar la formación de los polvos de aminoplasto junto con la formación de ácidos polisilícicos finalmente
15 particulados, dióxido de titanio, trióxido de antimonio y silicatos de aluminio, obteniéndose interesantes materiales de carga combinados reactivos, que se pueden redispersar tanto en compuestos polihidroxílicos como también en forma sencillísima en poliisocianatos (véase ejemplo 3,
20 forma de ejecución b), c) y e)).

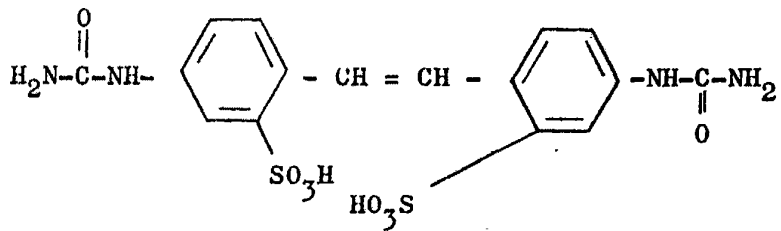
En una forma de ejecución especial de la reacción de condensación se emplean simultáneamente en cantidades de un 0,5 - 20 % en peso, preferentemente un 2 - 14 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos de partida formadores de aminoplasto, de aquéllos compuestos que, además de
25 grupos capacitados para la formación de aminoplastos llevan grupos (por ejemplo, grupos cromóforos), que le dan a estos materiales de partida las propiedades de colorantes y/o blanqueadores. Mediante la incorporación de tales compuestos
30 se posibilita la obtención de dispersiones teñidas o bien

extraordinariamente estables de color, que transmiten estas propiedades también a los materiales sintéticos de poliuretano preparados de ellas.

5 Ejemplos de tales compuestos son, por ejemplo, los blanqueadores de la constitución



6



o numerosos colorantes con propiedades fluorescentes.

10 La formación de aminoplasto se efectúa por reacción de los productos de partida mencionados siempre que éstos no presenten ningún número suficiente para la reacción de policondensación en grupos alquilol y/o alquiloléter

15 reactivos, con compuestos carbonilo, es decir, especialmente aldehidos o cetonas. Ejemplos para ello son formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, ciclohexanaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, 4-metilbenzaldehído, tereftaldialdehído, glioxal, acetona, dietilcetona, ciclohexanona, benzofenona

20 o también quinonas tales como benzoquinona como participan en la reacción para el amoníaco.

Con preferencia se emplea formaldehído en solución

acuosa o también en forma gaseosa, compuestos arbitrarios disociadores de formaldehído o bien las sustancias que reaccionan como formaldehído, tales como, por ejemplo, sus semiacetales con alcoholes mono- o polifuncionales, tales
5 como metanol, etanol, butanol, etilenglicol, dietilenglicol, etc., acetaldehído, cloral, acetona, metiletilcetona, metil-
isobutilcetona o ciclohexanona como reactantes para los com-
puestos de partida que llevan preferentemente nitrógeno arri-
ba mencionados. Tiene especialmente preferencia el formal-
10 dehído acuoso.

Además de los compuestos preferentes para la for-
mación de aminoplastos se pueden emplear simultáneamente,
como ya se ha indicado, para la modificación de los conden-
sados también compuestos así llamados capacitados para la
15 "formación de fenoplastos" en una cantidad de un 0,5 - 60 %
en peso, preferentemente 5 - 40 % en peso, referido a la can-
tidad total de los compuestos de partida formadores del
aminoplasto, sin que disminuya la velocidad de condensación.
De esta manera se pueden modificar fuertemente los conden-
20 sados de aminoplasto y regular las propiedades de viscosi-
dad de las dispersiones empleadas según la presente inven-
ción. Sustancias preferentes capacitadas para la formación
de fenoplasto son: fenol, bisfenol, resoles de fenol o bis-
fenol y formaldehído, los productos de condensación de fe-
25 nol y ciclohexanona, ácidos fenolsulfónicos, ácidos nafta-
linsulfónicos, etc.

Para la activación de la formación de aminoplasto
se pueden agregar, en caso dado, todos los catalizadores de
condensación conocidos, tales como, por ejemplo, ácido fór-
30 mico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico,

5 ácido acético, ácido tioacético, ácido maléico y, naturalmente, también bases, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, hidróxido de bario, óxido de cinc, óxido de magnesio, ácidos fosfóricos, fosfatos, hidrógenofosfato potásico primario y secundario, sulfato amónico, numerosos anhídridos de ácido orgánicos, etc.,
10 compuestos disociadores de ácido, tales como cloruro amónico, formiato trimetilamónico, cloralhidrato, sal amínica del ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos orgánicos, semiésteres del ácido maléico, sales amínicas terciarias etc., peróxido dibenzoílico, ácido carbónico, ácidos N-carbamínicos, glicolclorohidrina, glicerinclorohidrina, epiclclorohidrina, las más distintas sales de cobre, cinc, Sn(II), cadmio y magnesio de ácidos orgánicos. También se pueden
15 emplear los más distintos óxidos de metal o sus hidratos.

Activadores a emplear con preferencia son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fórmico, ácido maléico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de bario, bencildimetilamina, trietilamina.
20

Los activadores se emplean, por lo general, en cantidades de un 0,05 - 5 % en peso, preferentemente un 0,1 - 2 % en peso, referido a la cantidad total de todos los reactantes que participan en la policondensación.

25 La obtención de los condensados de aminoplasto se efectúa, por ejemplo, en agua y/o otros medios inertes, tales como alcoholes, por ejemplo, en alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico. En principio, es conocida la obtención de tales condensados de aminoplasto.

30 Los condensados de aminoplasto se pueden secar y

purificar después de su obtención y, en caso dado, separación del medio de reacción en forma en sí conocida. A continuación se dispersan, asimismo en forma conocida, en el poliisocianato y/o en el compuesto que contiene como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, del peso molecular 400 - 10.000.

Como poliisocianatos entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidro-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, polifenil-poliimtilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior foagenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente US 3.277.138), poliiso-

5 cianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007, (Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alorano, tal y como se describe en la patente británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los poliisocianatos que llevan grupos isocianato, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.022.789, 10 1.222.067 y 1.027.394, así como en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, (Patentes US 3.124.605 y 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, 20 por ejemplo, en la patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según 25 la patente US 3.455.883.

30 Asimismo, es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disuel-

tos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de los poliisocianatos antes mencionados.

5 Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación
10 ción ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

15 Componentes de partida a emplear según la presente invención para la obtención de las dispersiones son, además, los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen
20 grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquéllos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, politióésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como
25 mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

30 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de

reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en
5 lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática,
10 aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:
ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido
15 trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos
20 monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina,
25 trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol,
30 polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles.

Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

5
También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos de clase en sí conocida, y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofuranó, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso
10 dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también entran en consideración
15 los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) de grupos OH
20 primarios. Asimismo, son adecuados los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los poli-
25 butadienos que llevan grupos OH.
30

De entre los politioéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tioglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílicos o aminoalcoholes, Según
5 los co-componentes se trata aquí en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, amidas de éster de politioéter.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-
10 difenilmetilmetano, hexandiól y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiól-(1,2), butandiól-(1,4) y/o hexandiól-
15 (1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.
20

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e
25 insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úrea, así como los polioles naturales, en caso dado
30 modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, fécu

las. Asimismo, se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

5 Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, 10 München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Naturalmente, se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados como mínimo con dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un 15 peso molecular entre 400 y 10.000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

El contenido en sólidos (en aminoplastos) de las dispersiones a emplear según la presente invención puede oscilar entre amplios límites y asciende, por regla general, 20 a un 0,5 - 80 % en peso, preferentemente 5 - 45 % en peso, en cada caso referido al peso total de las dispersiones.

Las dispersiones así obtenidas representan valiosos productos de partida en la obtención de los materiales espumados de poliuretano por el procedimiento de poliadición 25 de isocianato. En especial, se logra un considerable aumento de la ininflamabilidad y estabilidad a los disolventes de los materiales espumados.

Como componentes de partida a emplear, en cada caso dado, según la presente invención, para la obtención de los 30 materiales espumados entran también en consideración los

compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400. También en este caso se entienden entre éstos compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran, por regla general, dos a ocho átomos de carbono reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos. Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, dihidroximetilhidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxi- o -aminofáltico, ácido succínico, ácido adípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400.

Según la presente invención, como agente de propulsión se emplea agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles. Como agentes de propulsión orgánicos entran en consideración, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos halógeno-sustituídos tales como cloruro metilénico, cloroformo, cloruro etilidénico, cloruro vinilidénico, monofluorotriclorometano, clorodifluormetano, diclorodifluormetano, además butano, hexano, heptano o dietiléter. Un efecto propulsor se puede lograr también mediante adición de compuestos que se descompongan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente bajo disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, tales como compuestos azóicos tales como azoisobutironitrilo. Otros ejemplos de agente de propulsión, así como detalles sobre el empleo de los agentes de propulsión se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 108 y 109, 453, 455 y 507 a 510.

Según la presente invención, se emplean frecuentemente catalizadores. Como catalizadores a emplear simultáneamente entran en consideración aquéllos de clase conocida, por ejemplo, aminas terciarias, tales como trietilamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-(2,2,2)-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetil-piperazina, N,N-dimetilbencilamina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetilfeniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol. Como catalizadores entran también en consideración las bases de Mannich, en sí conocidas, de aminas secundarias, tales como

dimetilamina, y aldehidos, preferentemente formaldehido, o cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, ciclohexanona y fenoles, tales como fenol, nonilfenol, bisfenol.

5 Aminas terciarias, que llevan átomos de hidrógeno activos con relación a los grupos isocianato, como catalizadores son, por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N,N-dimetil-etanolamina, así como sus productos de reacción con óxidos alquilénicos, tales como óxido propilénico y/o óxido etilénico.

10 Como catalizadores entran en consideración, además, las silaaminas con enlaces de carbono-silicio, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1.229.290, (correspondiente a la patente US 3.620.984), por ejemplo, 2,2,4-trimetil-2-silamorfolina, 1,3-dietilaminometil-tetrametil-disiloxano.

15 Como catalizadores entran también en consideración las bases nitrogenosas, tales como los hidróxidos tetraalquilamónicos, además, los hidróxidos alcalinos tales como hidróxido sódico, los alquilfenolatos tales como fenolato sódico o 20 los alcoholatos alcalinos, tales como metilato sódico. Como catalizadores se pueden emplear también las hexahidrotiazinas.

Según la presente invención, se pueden emplear también como catalizadores los compuestos orgánicos de metal, 25 especialmente los compuestos orgánicos de estaño.

Como compuestos orgánicos de estaño entran preferentemente en consideración las sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato de estaño-(II) y laurato de estaño-(II) y los compuestos de estaño-(IV), por ejemplo, óxido di-

butilestánnico, dicloruro-dibutilestánnico, diacetato dibutil estánnico, dialauratodibutilestánnico, maleato dibutilestánnico y diacetato dioctilestánnico. Naturalmente, todos los catalizadores arriba mencionados se pueden emplear como mezclas.

5 Otros representantes de catalizadores a emplear según la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores, se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 96 a 10 102.

Los catalizadores se emplean, por regla general, una cantidad entre unos 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos conteniendo como mínimo 2 átomos de hidrógeno reactivos con relación a los isocianatos, con un 15 peso molecular de 400 a 10.000.

Según la presente invención, se pueden emplear también, al mismo tiempo, aditivos tensioactivos, tales como emulsionantes y estabilizadores de la formación de espuma.

20 Como emulsionantes entran en consideración, por ejemplo, las sales sódicas de sulfonatos de aceite de ricino o también de ácidos grasos o las sales de ácidos grasos con aminas, tales como dietilamina ácido oléica o dietanolamina ácido esteárica. También se pueden emplear las sales alcalinas o amónicas de ácidos sulfónicos, tales como del ácido 25 dodecil-bencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o también de ácidos grasos tales como ácido ricinólico y de ácidos grasos polímeros como aditivos tensioactivos.

30 Como estabilizadores de la espuma entran, ante todo, en consideración los poliétersiloxanos hidrosolubles. Estos compuestos están constituidos, por lo general, uniéndose

un copolímero de óxido etilénico y óxido propilénico con un resto polidimetilsiloxano. Tales estabilizadores de espuma se describen, por ejemplo, en las patentes US 2.834.748, 2.917.480 y 3.629.308.

5 Según la presente invención, se pueden emplear
asimismo retardadores de la reacción, por ejemplo, sustan-
cias de reacción ácida, tales como ácido clorhídrico o halu-
ros de ácido orgánicos, además, reguladores de las células
de clase en sí conocida, tales como parafinas o alcoholes
10 grasos o dimetilpolisiloxanos, así como pigmentos y coloran-
tes y agentes inhibidores de la inflamación de clase en sí
conocida, por ejemplo, tris-cloroetilfosfato, tricresilfos-
fato o fosfato o polifosfato amónicos, además estabilizado-
res contra las influencias del envejecimiento y agentes at-
15 mosféricos, plastificantes y sustancias de efecto fungiestá-
tico y bacterioestático, materiales de carga tales como sul-
fato de bario, tierra de infusorios, hollín o creta.

Otros ejemplos de los aditivos tensioactivos y es-
tabilizadores de espuma a emplear simultáneamente según la
20 presente invención, así como de reguladores de las células,
retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias
inhibidoras de la inflamación, plastificantes, colorantes y
materiales de carga, así como sustancias de efecto fungiestá-
tico y bacterioestático, así como detalles sobre el empleo y
25 modo de trabajo de estos aditivos, se describen en Kunststoff-
Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y HÜchtlen, Carl-Han-
ser-Verlag, Munich 1,966, por ejemplo, en las páginas 103 a
113.

Los componentes de reacción se hacen reaccionar se-
30 gún la presente invención, según el procedimiento de una sola

etapa en sí conocida, el procedimiento de prepólimerización o el procedimiento de semiprepólimerización, empleándose para ello instalaciones de máquinas, por ejemplo, tal y como se describen en la patente US 2.764.565. Detalles sobre instalaciones para la elaboración, que también entran en consideración según la presente invención, se describen en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1.966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

En la fabricación de material espumado se efectúa, según la presente invención, la espumación en moldes. Para ello se introduce la mezcla de reacción en un molde. Como material para el molde entra en consideración el metal, por ejemplo, aluminio, o el material sintético, por ejemplo, resina de epóxido. En el molde se espuma la mezcla de reacción espumable y forma el cuerpo conformado. La espumación en el molde se puede realizar de manera que la pieza conformada muestre estructura celular en su superficie, pero también se puede realizar de manera que la pieza conformada presente una piel compacta y un núcleo celular. Según la presente invención, se puede proceder aquí introduciendo en el molde tanta mezcla de reacción espumable, de manera que el material espumado formado llene justamente el molde. Pero también se puede trabajar introduciendo más mezcla de reacción espumable en el molde a la que es necesaria para llenar el interior del molde con material espumado. En este último de los casos se trabaja con "overcharging"; este modo de trabajo se conoce, por ejemplo, por las patentes americanas US 1 178 490 y 3 182 104.

En el espumado en molde se emplean frecuentemente

5 los "desmoldeadores externos" en sí conocidos, tales como aceites de silicona. Pero también se pueden emplear "desmoldeadores internos", en caso dado con los desmoldeadores externos, tal y como se conocen por las publicaciones alemanas DOS 2 121 670 y 2 307 589.

Según la presente invención, se preparan materiales espumados que endurecen en frío (véase la patente británica 1 162 517, la publicación alemana DOS 2 153 086).

10 Naturalmente, se pueden obtener también materiales espumados por espumación en bloque o por el procedimiento en sí conocido de banda de transporte doble.

Los materiales espumados obtenibles según la presente invención se emplean, por ejemplo, como material de tapicería en el sector del automóvil o del mueble.

15 Ejemplo 1

Las formas de ejecución a), b), c) de este ejemplo describen la obtención de polimetilénúreas en medio acuoso y su ulterior dispersión en compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular:

20 Forma de ejecución a:

Aparatos: caldera de esmalte de 5 l de capacidad, agitador, termómetro, refrigerador de reflujo

25 600 partes en peso de úrea (= 10 moles) se disuelven en un dispositivo mezclador arbitrario en 1500 partes en peso de agua de condensación a 20 - 30°C. La solución se filtra y se absorbe en una caldera de esmalte. Bajo buena agitación se agregan ahora rápidamente 1000 partes en peso de una solución acuosa al 30 % en peso, filtrada, de formaldehído (= 10 moles) a la solución acuosa

de úrea. Se agita durante 10 minutos y bajo fuerte agitación se agregan

34 partes en peso de ácido clorhídrico acuoso al 10 % en peso como catalizador.

5 Suma 3134 partes en peso.

Después de unos 30 segundos se inicia, una vez efectuada la adición del catalizador, la formación exotérmica de polimetilénúrea. La caldera no se deberá refrigerar aquí. En el transcurso de 6 minutos se alcanza el máximo de temperatura (65 - 68°C). La dispersión finamente particulada que se forma se agita durante unas 5 horas, en caso dado se enfría a 25°C y para la neutralización del preparado se agregan unas 34 partes en peso de lejía sódica al 10 % en peso.

15 A continuación se filtra el producto pigmentoso, nuevamente se agita en 200 partes en peso de agua a una dispersión. Mediante adición de 313 partes en peso de amoníaco gaseoso se transforman unas 48 partes en peso de formaldehído sin reaccionar en hexametilentetramina. A continuación se separa por filtración la polimetilénúrea de partícula fina, pero, sin embargo, fácilmente filtrable, se lava con agua, se agita, en cada caso, tres veces con unas 1500 partes en peso de agua de condensado, se filtra, y en el armario secador de vacío o secador por aire en circulación se seca a 50 - 70°C. Tamaño de partícula: 300 - 400 μ

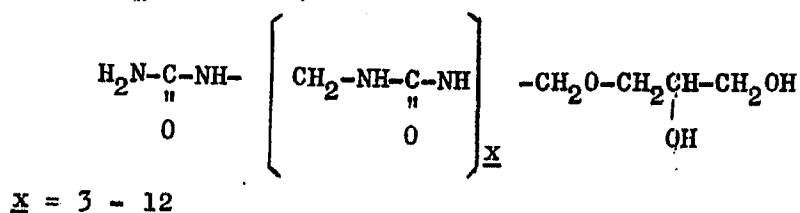
25 Rendimiento: 681 partes en peso, aproximadamente un 94,5 % de la teoría.

b) Se procede exactamente como descrito en el ejemplo a) pero las 500 partes en peso del agua empleada en a) se sustituyen por glicerina. Por lo demás, se procede como descrito

30

bajo a). Las polimetilenúreas pulverulentas obtenidas tienen en sus grupos finales, según datos analíticos, además de grupos N-metilólicos libres aproximadamente un 35 % en peso de polimetilenúreas con grupos N-metiloléter de la constitución idealizada

5



Debido al resto glicerina incorporado se obtienen los policondensados de este ejemplo, en comparación con a), con un tamaño de partícula más fuertemente reducido de aproximadamente 110 - 130 μ . Estos polvos pigmentosos se disuelven solamente en soluciones de Li I metanólicas.

10

c) Se procede exactamente como descrito en el ejemplo a), pero las 500 partes en peso de agua se sustituyen por azúcar de caña. Las polimetilenúreas pulverulentas obtenidas tienen en sus grupos finales, según datos analíticos, además de grupos metilólicos libres aproximadamente un 40 % en peso de grupos finales de sacarosa enlazados en forma de acetal. Por el resto de sacarosa de efecto dispersante se obtienen los policondensados de este ejemplo, en comparación con a), con un tamaño de partícula considerablemente reducido de 80 - 110 μ .

15

20

Las polimetilenúreas liberadas con agua de amoníaco de los restos de formaldehído, de las variantes a), b) y c) se secan a 70°C en el armario secador de vacío y a conti-

nuación se molturan con un polihidroxilpoliéter de la siguiente composición, molturándose en cada caso 20 partes en peso del polvo aminoplasto a), b), c), en cada vez 80 partes en peso de poliéter.

5 Sobre trimetilolpropano como iniciador se poliadi-
cionó primeramente óxido propilénico en presencia de canti-
dades catalíticas de alcoholato sódico. A continuación se
poliadicionó en segunda fase óxido etilénico. El poliéter
líquido posee grupos hidroxilo primarios, el óxido propilé-
10 nico poliadicionado y óxido etilénico están en proporción
en peso de 83 : 17. El poliéter empleado tiene un índice OH
de aproximadamente 35. La viscosidad del poliéter asciende
a 20°C a 870 cP.

15 De esta manera se obtienen dispersiones que pre-
sentan un tamaño de partícula de 3 - 14 μ . Las dispersiones
a'), b'), c') se pueden espumar lisamente en el ensayo de
espumado a mano sin encogimiento y sin formación, de nuevo,
de formaldehído de las dispersiones redispersables, también
después de unos tiempos de almacenamiento de 8 meses.

20 Ejemplo 2

Las polimetilenúreas obtenidas en medio acuoso en
el ejemplo 1 bajo las variantes a), b), c), que se moltura-
ron en los mencionados poliéteres como dispersiones al 20 %
se espumaron como sigue:

25 100 partes de la dispersión obtenida en el ejemplo
la, 2,7 partes de agua, 1,0 partes de un estabilizador de
poliéterpolisiloxano usual en el mercado, 0,2 partes de
trietilendiamina y 0,2 partes de una sal de estaño(II) del
ácido 2-etilcaprónico se mezclan entre sí. A esta mezcla se
30 le agregan 38,4 partes de toluilendiisocianato (80 % de isó-

mero 2,4 y 20 % de isómero 2,6) y se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Después de un tiempo de iniciación de 10 segundos comienza la formación de espuma y se forma un material espumado de poliuretano blanco, blando-elástico, que tiene poros abiertos, un peso específico de 40 kg/m³ y una resistencia al recalcamiento (DIN 53 577) con una compresión al 40 % de 57 p/cm². El material espumado obtenido es más resistente al amarilleamiento con respecto a los efectos de la luz y los gases industriales que una muestra comparativa que se obtuvo del correspondiente poliéter libre de aminoplasto. La velocidad de quemado de una tira de las dimensiones 10 x 1 cm x 0,5 cm se ha reducido considerablemente después de la inflamación. El material espumado se ha vuelto autoextinguible.

100 partes de la dispersión obtenida en el ejemplo lb, 2,7 partes de agua, 1,0 partes de un estabilizador de poliéterpolisiloxano usual en el mercado, 0,2 partes de trietilendiamina y 0,2 partes de una sal de estaño(II) del ácido 2-etilcaprónico se mezclan entre sí. A esta mezcla se le agregan 37,3 partes de toluilendiisocianato (80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6) y se agita bien con un agitador de altas revoluciones. Después de un período de iniciación de 10 segundos comienza la formación de espuma y se forma un material espumado de poliuretano blanco, blando-elástico, que tiene poros abiertos y posee un peso específico de 38 kg/m³.

El material espumado obtenido es más resistente al amarilleamiento bajo los efectos de luz y los gases industriales que una muestra comparativa obtenida del correspondiente poliéter libre de aminoplasto.

100 partes de la dispersión obtenida en el ejemplo 1c, 2,9 partes de agua, 1,0 partes de un estabilizador de poliéterpolisiloxano usual en el mercado, 0,2 partes de trietilendiamina y 0,2 partes de una sal de estaño(II) del ácido 2-etilcaprónico se mezclan entre sí. A esta mezcla se agregan 39,8 partes de toluilendiisocianato (80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6), y se mezcla bien en un agitador de altas revoluciones. Después de un tiempo de iniciación de 10 segundos comienza la formación de espuma y se forma un material espumado de poliuretano blanco, blando-elástico, que tiene los poros abiertos y un peso específico de 38 kg/m³. El material espumado obtenido es más resistente al amarilleamiento bajo los efectos de luz y gases industriales que una muestra comparativa obtenida del correspondiente poliéter libre de aminoplasto.

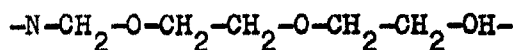
Ejemplo 3

Las polimetilenúreas obtenidas en este ejemplo bajo las variantes a), b), c), con a) mayor proporción de hidrazodicarbonamida ($\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$), (variante (a)) o bien nuevos materiales de carga combinados de partícula fina con ácido polisilícico condensado (variante (b)), con dióxido de titanio (variante (c)), que se obtienen en medio acuoso, en caso dado en presencia de etilenglicol, glicerina, trietilenglicol, representan después de su molturación en polihidroxilpoliéteres unas dispersiones que después de su espumación muestran, en comparación con los materiales espumados elásticos libres de materiales de carga, una inflamabilidad especialmente reducida.

a) La obtención de a) se efectúa como descrito en el ejem-

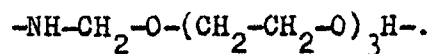
plo 1, pero empleando 1 mol de úrea, 1 mol de hidrazodicarbonamida, 6 moles de formaldehído a 60 - 80°C con 15 partes en peso de ácido o-fosfórico como catalizador.

5 b) La obtención de b) se efectúa como descrito en el ejemplo 1, de 1 mol de úrea, 1 mol de formaldehído, 120 partes en peso de solución de silicato (30 % en peso), condensándose primeramente durante 0,5 horas a temperatura ambiente. Se forman aquí compuestos monometilólicos de la úrea. A continuación se precipita con 14 partes en peso de ácido fosfórico al 85 % bajo introducción simultánea de gas de CO₂ 10 unas polimetilenúreas y ácidos polisilícicos condensados a 60 - 90°C. El agua se puede sustituir hasta un 30 - 40 % en peso parcialmente por dietilenglicol, formándose polimetilenúreas que en sus grupos finales contienen parcialmente grupos 15



c) La obtención de las dispersiones c) se efectúa como descrito en el ejemplo 1 de 1 mol de úrea, 1,5 moles de formaldehído, goteándose como catalizador y formador de dióxido de titanio o bien formador de trióxido de antimonio 1,5 moles de tetracloruro de titanio o bien 0,8 moles de tricloruro de antimonio a 70°C en la solución acuosa de 1 mol de úrea y 1,5 moles de formaldehído. La hidrólisis del tetracloruro de titanio o bien tricloruro de antimonio libera aquí 20 HCl, por lo que la policondensación a polimetilenúreas se desarrolla rápidamente. Sustituyendo el tetracloruro de titanio por pentacloruro de antimonio se producen además de las polimetilenúreas los correspondientes óxidos de antimonio insolubles. Sustituyendo en estos preparados 300 partes 25 en peso de agua por trietilenglicol contienen las polimetilen 30

úreas precipitadas parcialmente grupos



5 d) Se procede exactamente como descrito en este ejemplo bajo b), pero la solución de silicato se sustituye por 1,8 moles de una solución acuosa concentrada de cloruro de calcio y se condensa durante 0,5 horas a 50°C. A continuación se condensa a 90°C bajo adición de una solución acuosa de 160 partes en peso de hidróxido sódico en 300 partes en peso de agua durante otras 6 horas, el condensado de polimetilénúrea
10 conteniendo aproximadamente un 50 % en peso de hidróxido de calcio se filtra y el producto secado se moltuna a unos 5 μ .

e) Se procede exactamente como descrito en este ejemplo bajo b), pero las polimetilénúreas se producen, en lugar de mediante adición de ácido fosfórico como catalizador, por
15 goteado de unas 400 partes en peso de una solución aproximadamente al 30 % en peso de formiato de aluminio en ácido fórmico concentrado. En el transcurso de 6 horas se forman bajo ulterior adición de unas 400 partes en volumen de agua polimetilénúreas finamente pulverulentas y silicatos de alu-
20 minio. Los materiales de carga se filtran, se lavan neutro, se secan en vacío a 80°C y a continuación se molturan a unas dispersiones al 20 % en peso en el poliéter líquido del ejemplo 2.

25 Espumando las dispersiones aproximadamente al 20 % según a, b, c, d, e según las instrucciones del ejemplo 2, se obtienen sin fenómenos de merma materiales espumados, que una vez efectuada la inflamación son autoextinguibles.

Ejemplo 4

30 300 partes en peso de un polipropilenglicol iniciado con trimetilolpropano, que se modificó con óxido eti-

lénico de manera que en posición final resultasen aproximadamente un 67 % de grupos hidroxilo primarios con un índice OH de 28; 9 partes en peso de agua, 0,6 partes en peso de trietilendiamina, 2,5 partes en peso de N-metil-morfolina, 0,6 partes en peso de dioctoato de estaño, 0,15 partes en peso de un estabilizador de poliéterpolisiloxano, usual en el mercado, se mezclan entre sí. A esta mezcla se le agrega una dispersión recién preparada de 110 partes en peso de polimetilenúreas del tamaño de partícula 5 μ en 117,5 partes en peso de una mezcla de isocianato de 80 % en peso de toluilendiisocianato (80 % de isómero 2,4 y 20 % de isómero 2,6) y 20 % en peso de un 4,4'-diisocianatodifenilmetano polímero y se mezcla bien con un agitador de altas revoluciones. Después de un tiempo de iniciación de 10 segundos comienza la formación de espuma, que ha terminado después de un tiempo de subida de 85 segundos. El material espumado altamente elástico obtenido contiene aproximadamente un 27,5 % en peso de polimetilenúreas. El material espumado es autoextinguible.

N O T A .-

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados por reacción de poliisocianatos con compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, de un peso molecular entre

5 400 y 10.000, en presencia de agentes de propulsión en sí conocidos y, en caso dado, en presencia de compuestos conteniendo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular entre 32 y 400, así como,
10 en caso dado, en presencia de aditivos auxiliares de la espumación en sí conocidos, caracterizado porque los poliisocianatos y/o los compuestos conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular entre 400 y 10.000 se incorporan en forma de dispersiones sedimentables, redispersables, que como fase dispersa contienen condensados de aminoplasto.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular entre 400 y 10.000, se incorporan polihidroxilpoliéteres.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque las dispersiones utilizadas tienen un contenido en sólidos de un 0,5 - 80 % en peso de aminoplastos.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque los condensados de aminoplasto contienen hasta un 60, preferentemente hasta un 30 % en peso, referido a la mezcla total, de ácidos polisilícicos de partícula fina, dióxido de titanio, trióxido de antimonio y/o silicatos de aluminio como componentes de mezcla.

5.- Procedimiento para la obtención de materiales espumados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 2 ABR. 1976

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GONZALEZ ACEVEDO Y URBEL

Firmado L. Guala Fernández

