



3.<sup>a</sup> CLASE  
**PATENTE DE INVENCION**

10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	<b>455713</b>	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	<b>- 8 FEB. 1977</b>	

30 PRIORITY CLAIMS 31 NUMBER	32 FECHA	33 PAIS
P 26 05 891.3	13.2.76	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J, C08L	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA ESPUMA DE AMINOPLASTO.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

75 INVENTOR (ES)
Kuno Wagner, Manfred Dahm, Peter Müller.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a materiales espumados de aminoplasto flexibles, semirígidos y rígidos y a un procedimiento para su obtención.

5 Las espumas de aminoplasto, por ejemplo, las espumas de úrea-formaldehído y melamina-formaldehído ya son conocidas (véase Calvin J. Benning "Plastic Foams: the physics and chemistry of product performance and process technology", volumen 1 y volumen 2, John Wiley and Sons, New York 1969, y L. Unterstenhofer "Herstellen von Schaumstoffen aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz" (producción de espumas de resinas de úrea-formaldehído) en Kunststoffe 57 (1967), páginas 850-855).

15 Los "aminoplastos" son productos de reacción, donde en una primera etapa de reacción aldehídos, especialmente formaldehído, forman compuestos N-alquilol (por ejemplo, compuestos N-metilol) con los grupos amino, imino o amida de un reactante adecuado, que en una segunda etapa reaccionan entre sí formando compuestos de peso molecular relativamente alto.

20 Reactantes adecuados para los aldehídos son, por ejemplo, úrea, tiourea, guanidinas, melamina, diaminotriazinas, aminodiazinas, tales como aminopirimidinas o aminoquinazolininas y guanazoles y otros compuestos amino heterocíclicos, así como también los uretanos, las sulfonamidas que contienen uno o más grupos amida de ácido sulfónico, cianamida, dicianodiamida y aminas aromáticas, tales como anilina, toluidina, xilidina, naf-tilamina y fenilendiamina.

25 En todos los casos se forman compuestos alquilol primarios, que, sin embargo, pueden ser inestables.

30 El aldehído preferente es formaldehído; asimismo son adecuados, por ejemplo, los acetaldehídos, acroleína, propionaldehído, butiroaldehído, furfurool y crotonaldehído.

Las espumas de aminoplasto se obtienen de los productos de reacción similares a resina de la primera etapa ("resina de aminoplasto"). La reacción del aldehído y del componente, que contiene grupos amino, imino o amida, se puede realizar en un medio alcalino o en un medio ácido. La temperatura, el pH y las proporciones molares entre los componentes se seleccionan preferentemente, de manera que se obtengan condensados altamente viscosos con numerosos grupos alquilo. Mediante acidificación, éstos reaccionan entre sí formando un reticulado polímero.

Los materiales espumados de aminoplasto se pueden obtener por el "proceso de dispersión" y por el "proceso de condensación":

1. Proceso de dispersión

De la resina de aminoplasto se prepara una solución acuosa, a la que se le agrega la solución acuosa de un agente tensioactivo como formador de espuma. El agente tensioactivo reduce la tensión superficial de la solución acuosa de resina de aminoplasto. En la solución así obtenida se bate aire (por ejemplo, mediante mecanismos de agitación o mediante placas porosas), con lo cual se forma la espuma. Esta espuma se endurece con un catalizador ácido mediante desarrollo de una reticulación polímera.

2. Proceso de condensación

A la solución acuosa de la resina de aminoplasto y el formador de espuma se le agregan sustancias, que con el catalizador ácido desarrollan dióxido de carbono, con lo que simultáneamente se desarrolla una reacción de propulsión y una reacción de reticulación. Los productos desarrolladores de dióxido de carbono son generalmente carbonatos y bicarbonatos inorgánicos finamente pulverizados.

También es posible agregar líquidos de bajo punto de ebullición, tales como pentano o triclorofluórometano como agentes de propulsión a las soluciones de resina-agente tensioactivo.

5            Para la obtención de los materiales espumados de úrea-formaldehído se ha acreditado ampliamente en la industria una variante del agente de procedimiento de dispersión: Una solución acuosa de agente tensioactivo, especialmente una solución acuosa de alquilnaftalinsulfonato se bate hasta obtener una espuma, en  
10            esta espuma acuosa preformada se incorpora una solución de resina precondensada de úrea-formaldehído y después se condensa la resina mediante adición de un catalizador ácido.

            Sin embargo, las espumas de aminoplasto así obtenidas tienen un número de serias desventajas que limitan su aplica-  
15            ción.

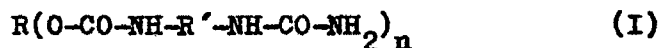
            Así, debido a la estructura de las resinas, sólo se obtienen espumas rígidas, cuyas propiedades prácticamente no se pueden variar.

            Su resistencia estructural es mínima. Si bien las espumas obtenidas son rígidas debido a la densidad de la alta reticulación, son, sin embargo, extremadamente frágiles.  
20           

            Se ha descubierto que estas desventajas desaparecen si como componentes de condensación para los aldehídos se emplean  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas, que, adicionalmente al grupo úrea terminal, también contienen uretano, éter, tioéter, acetal y/o grupos éster.  
25           

            A pesar del pequeño número de grupos funcionales, estas  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas tienen velocidades de condensación en medio acuoso comparables a las de los aminoplastos convencionales.  
30

Ureas modificadas preferentes corresponden a la fórmula



5 donde R significa un resto n-funcional, que contiene como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, ésteramida y/o carbonato, y que tiene un peso molecular de 45 a 10.000, R' significa el resto de un isocianato como mínimo bifuncional y n representa 2, 3 ó 4.

10 Estas  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas se pueden transformar en los compuestos N-metilol en igual forma como la úrea. Se pueden sustituir total o parcialmente por  $\alpha, \omega$ -diuretanos,  $\alpha, \omega$ -biuretts y  $\alpha, \omega$ -bis-antranilatatos, obtenidos de anhídrido isatóico y polioles arbitrarios.

15 Las úreas modificadas tienen un efecto elastificante, por lo que mediante la selección de los compuestos de partida se puede graduar la proporción de los segmentos "flexibles" y "rígidos" en las espumas resultantes.

20 Según la presente invención, las úreas modificadas mismas o sus compuestos de N-metilol se pueden transformar en espumas de aminoplasto según métodos conocidos. Las espumas obtenidas son flexibles, semirígidas y rígidas, según la úrea modificada, en particular empleada.

25 La presente invención se refiere a espumas de aminoplasto de productos de reacción endurecidos de aldehidos y  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas, como mínimo bifuncionales, que contienen como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, ésteramida y/o carbonato, y que tienen un peso molecular de 200 a 10.000.

La invención se refiere asimismo al empleo de las

$\alpha, \omega$ -úreas para la obtención de espumas de aminoplasto endurecidas por el procedimiento de dispersión o condensación.

Las  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas son conocidas. Se pueden obtener por reacción de prepolímeros obtenidos de componentes hidroxilo o de compuestos conteniendo grupos carboxilo e isocianatos conteniendo grupos NCO con amoníaco o soluciones de amoníaco.

Según el tipo de los productos de partida empleados, por ejemplo, polioles, compuestos que llevan grupos carboxilo o isocianatos, se obtienen  $\alpha, \omega$ -úreas modificadas, líquidas, pastosas o sólidas.

La reacción de los prepolímeros con amoníaco se puede efectuar aquí en fase homogénea, pudiéndose quedar el disolvente en la solución obtenida, pero también es posible efectuar la reacción como reacción de interfase, en cuyo caso se obtienen dispersiones de  $\alpha, \omega$ -úreas en correspondientes dispersantes. El primero de los casos se obtendrá cuando se hacen reaccionar prepolímeros de poliéteres con un alto contenido en óxido etilénico en solución acuosa con amoníaco acuoso. El segundo caso se presentará, por ejemplo, cuando prepolímeros de poliéteres hidrófobos, que contienen un alto porcentaje en grupos óxido propilénico, se hacen reaccionar en dispersión acuosa con amoníaco acuoso. Las soluciones o dispersiones obtenidas se pueden emplear como material de partida para la obtención de espumas de aminoplasto según la invención en igual forma como las mismas  $\alpha, \omega$ -úreas puras.

Componentes de partida adecuados para la obtención de las  $\alpha, \omega$ -úreas son 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-5  
ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785), 2-4- y 2,6-hexahidro-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 10  
1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, 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-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las 15  
patentes británicas 874.430 y 848.671, arilpoliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimida, tal y como se describe en la patente alemana 20  
1.092.007, los diisocianatos, tal y como se describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que llevan grupos alofanato, 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 25  
isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 1.022.789, 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 30  
3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los poliisocianatos que lle-

van grupos biuret, tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394, así como en la patente británica 889.050 y patente francesa 7 017 510, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente belga 723 640, 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.

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

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

Otros componentes de partida adecuados para la obtención de las  $\alpha, \omega$ -úreas son 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 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, politioésteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como 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.

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 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, 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 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 monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, pro-

pilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexan-  
diol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimeta-  
nol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol,  
5 glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-  
(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sor-  
bita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilengli-  
col, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol,  
polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles.  
Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxi-  
10 lo en posición final. También pueden ser utilizados los poliés-  
teres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos  
hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\omega$ -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por  
regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que  
15 entran en consideración según la presente invención, son aqué-  
llos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimeri-  
zación de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico,  
óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epi-  
clorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $BF_3$ ,  
20 o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o con-  
secutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidró-  
geno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo,  
agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) o -(1,2), trimetilolpro-  
pano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolami-  
25 na, etilendiamina. Según la presente invención también entran en  
consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se descri-  
ben, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y  
1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéte-  
res que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso, referi-  
do a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH  
30 primarios. También se pueden emplear los poliésteres modificados

5 por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

10 De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

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

20 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 propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

25 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 insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

30 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos, que ya contienen grupos ureta-

no o úreas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehído o también con resinas de úrea-formaldehído.

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, 1.962, 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, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

En igual forma se pueden emplear como agentes modificadores los compuestos catiónicos y aniónicos, de cadena corta, condensables, del tipo generalmente empleados para la obtención de látices de poliuretano y que se describen, por ejemplo, por D. Dieterich y H. Reiff en Z. angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), 85 - 106 (Nº 419).

Para la obtención según la presente invención de los materiales espumados de aminoplasto se pueden emplear las úreas directamente. Por distintas razones, sin embargo, es frecuentemente conveniente darles a éstas un cierto contenido en grupos alquilol y/o alquiloléter reactivos, (precondensados), por reacción con compuestos carbonilo, por ejemplo, en particular con aldehídos y cetonas. Ejemplos de compuestos de carbonilo adecuados son formaldehído, acetaldehído, butiroaldehído, ciclohexanaldehído, benzaldehído, salicilaldehído, 4-metilbenzaldehído, tereftaldialdehído, acetonas, dietiloetona, ciclohexanona, benzoquinona o hasta quinonas, tales como benzoquinona, como reactan-

tes para el amoníaco.

Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención como reactantes para los compuestos de partida mencionados, preferentemente conteniendo nitrógeno, el formaldehido en solución acuosa o también en forma de gas, compuestos donadores de formaldehido arbitrarios, o bien las sustancias que reaccionan con formaldehido, tales como, por ejemplo, sus semiacetales con alcoholes mono- o polifuncionales, tales como metanol, etanol, butanol, etilenglicol, dietilenglicol, etc., acetaldehido, cloral, acetona, metiletiletona, metilisobutilcetona o ciclohexanona. Tiene especial preferencia el formaldehido acuoso.

Si bien las mencionadas  $\alpha, \omega$ -úreas o bien sus compuestos N-alquilólicos son los productos de partida preferentes para la formación de los aminoplastos, puede ser, sin embargo, conveniente modificar estos materiales preferentes también con otros compuestos, que sean adecuados, por ejemplo, para la condensación de formaldehido. De esta manera, se logra en forma dirigida variar ventajosamente la proporción C/O/N de los aminoplastos, las propiedades físicas de los materiales espumados, tales como dureza, tenacidad, esponjabilidad, capacidad de retención de agua, resistencia al aceite y a la bencina, capacidad receptora de agua, su estabilidad bactericida, fungicida, o bien su eficacia conforme al empleo correspondiente deseado.

A continuación se mencionan ejemplos de estos otros compuestos, que se pueden incorporar rápida y fácilmente por condensación: poliuretanos, úrea y poliúreas con grupos finales  $\text{NH}_2$ , poliamidas y poli-( $\beta$ -alanina) con pesos moleculares hasta 2000, N-metilol-metil-éter de policaprolactama, politolactama, polipeptidos de ácidos N-carboxi- $\alpha$ -aminocarboxílicos, poliami-

das de bajo peso molecular de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas, poliamidas de componentes cicloalifáticos y componentes aromáticos, poliamidas con O, o bien S ó N como heteroátomos, poliésteramidas, condensados mixtos, que además de grupos amida  
5 contienen grupos éster, uretano o úrea, monoamidas y poliamidas etoxiladas y propoxiladas y poliaminotriazoles, polisulfonamidas, condensados mixtos de fenol y formaldehído con úrea, fenoplastos dispersados en agua, látices conteniendo grupos amida de dispersiones de poliuretano aniónico o bien catiónico, melamina y diciandiamida, condensados de anilina-formaldehído de bajo peso molecular, amidas de ácido sulfónico, mono- y di-nitrilos, acrilonitrilo, urotropina, hexahidrotriazinas, condensados de aminas primarias y formaldehído, bases de Schiff y cetiminas o policetiminas, tales como, por ejemplo, aquéllas de un mol  
10 de hexametilendiamina y 2 moles de ciclohexanona, productos de poliadición y productos de policondensación de melamina y otros aminoheterociclos con aldehídos y alcoholes (por ejemplo, penta- y hexametilolmelamin-metiléteres), productos de poliadición y policondensación de nitrilos con aldehídos, productos de reacción de ácido fosforoso y fosfina con compuestos carbonilo.  
20 También la incorporación de compuestos estilbena con agrupaciones que tiendan a la formación de N-metilol y otros agentes blanqueadores, por ejemplo, aquéllos que tienen un grupo sulfonamida insustituído en su molécula, pueden ser interesantes en proporciones de un 0,5 hasta 20 %. Se hace asimismo referencia  
25 a la 1,3,5-tri-(4'-sulfamilfenilamino)-triazina, melamin-monometilenacrilamida, 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, alquilen-  
30 éteres del amida del ácido salicílico, bencenosulfonamida, los

productos de reacción del metoximetilisocianato con mono-, di- y poliaminas, carbaminilamidas según la patente alemana 943.329, monoureídos del ácido N-di-carboxílico, ésteres de monoureídos de ácido  $\alpha$ -olefin-N-dicarboxílico según la patente alemana 5 1.005.057, los productos de adición y de condensación de compues- tos carbonilo y ésteres de ácido hidrazincarboxílico, 2-hidrazi- no-4,6-bis-dietilamino-1,3,5-triazina, monometoxi-dirodanotriazi- na, etilamino-dirodanotriazina, hidrazidas de ácido sustituidos de isopropilhidrazina y ácido esteárico, 2-aminotiazoles, 2- 10 aminotiazoles, 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-carbonilsulfonamínico con amoníaco, aminas primarias, además, hidrazida de ácido maléico, hidrazodicarboxilato de 15 dietilo, hidrazodicarbonamida, polihidrazodicarbonamida, hidro- xietiluretano, fenilhidrazina, bis-biguanidas, aminoguanidina, etilen-bis-ditiocarbamatos disódicos, amidas de ácido fosfórico y fosforoso, acilaminoguanidina, benzoildiciandiamida, 5-amino- 1,2,4-triazoles 1,3-disustituidos según la patente alemana 20 1.241.835 y monoamidas de ácido maléico. Ulteriores ejemplos comprenden las poliúreas del tipo obtenible por la acción de amoníaco y monoaminas sobre los ésteres isocianato arílicos de los ácidos fosfórico, tiofosfórico, fosfónico, tiofosfónico, se- gún la patente alemana 1.129.149. También son adecuadas las mez- 25 clas de 1,3-dimetilol-5-alquilhexahidro-1,3,5-triazona-2 y las metilolúreas de la patente alemana 1.133.386, los productos de condensación de dicianodiamida y nitrilos, tales como 2,6-diami- no-4-fenil-1,3,5-triazina (= benzoguanamina), isobutiliden-di- úrea,  $\alpha$ -cloroisobutiliden-diúrea, (N-metansulfonil)-amida del 30 ácido metacrilamidobencenosulfónico, dimetilolglioxalmonoureína, ditioureas, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco o

aminas primarias con los isotiocianatos según la patente alemana 1.241.440; asimismo los derivados de isourea-éter e isobiuret-éter (patente alemana nº 1.240.844), las úreas alifáticas ciano-sustituídas, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco

5 con isotiocianatos alifáticos ciano-sustituídos según la patente alemana 1.121.606, los condensados mixtos de bajo peso molecular de melamina, úrea, diciandiamida y tiourea, las poliureido-

10 poliamidas metiloladas, que se obtienen según la patente alemana 1.034.857 de  $\epsilon$ -caprolactama, dietilentriamina y ulterior condensación de úrea y adición de formaldehído. También se hace referencia a las resinas de aminoplasto de dicianodiamida, formaldehído y ácido fórmico, según la patente alemana 1.040.236,

15 los productos de condensación de aminas primarias, epiclorohidrina y úrea, los productos de condensación que se obtienen por reacción de fenoles sulfometilados y mono-, di- o trimetilolúrea

o compuestos metilólicos de amidas de ácido, los productos de oxietilación de dietilentriamina, los condensados de hexametilolmelamina hidrosoluble, y sus productos de reacción con epiclorohidrina, los condensados mixtos de úrea-fenol de bajo peso

20 molecular, N,N'-dimetilolurona, metilen-bis-metiloluron-metiléter, condensados mixtos de melamina y amelina. Asimismo es posible emplear productos de condensación de óxido trimetilolfosfínico y metilolmelamina, los condensados mixtos de melamina, formaldehído y poliaminas, tal y como se pueden obtener según

25 la patente alemana 1.059.659, los condensados mixtos conteniendo grupos metilol de 1 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 dado, pueden estar modificados con otros

30 compuestos capacitados para la formación de aminoplastos. Otros

ejemplos comprenden los condensados mixtos conteniendo grupos metilol de melamina, úrea, guanidina, diciandiamida, formaldehido y malonato de dietilo, los productos de condensación resinosos hidrosolubles de 1 mol de úrea y 1 a 2 moles de ácido acrílico o ácido metacrílico, alquilen-di-melaminas, tal y como se obtienen de diciandiamida con cianocaminonitrilos en presencia de KOH, los productos de condensación de mono- y di-metilol-úrea y tiourea con glioxal, los carbamidometiloléteres modificados según la patente alemana 1.017.787, por ejemplo, aquéllos de úrea, melamina, butanol y ácido metacrílico, los productos de condensación de productos de condensación de formaldehido de compuestos del grupo aminotriazina o del grupo úrea, que tienen grupos N-metilol libres con nitrilos o amidas de ácidos insaturados polimerizables o copolimerizables, que se obtienen según la patente alemana 1.005.270. Las viniloxialquilmelaminas conteniendo grupos metilol, los compuestos metilol de los productos 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, tales como N-vinil-N,N'-etilenúrea, los compuestos metilol de amidas del ácido fosfórico o tiofosfórico, los compuestos metilol de biguanidinas, los productos de adición conteniendo grupos metilol de ésteres de ácido carbámico y glioxal, las hidrazidas de ácido mercapto-graso conteniendo grupos metilol de tioglicolatos de metilo e hidrazina. Asimismo se hace referencia a la formamida, terc.butilformamida, poliúreas de tetraetilenpentamina y úrea, derivados amónicos cuaternarios conteniendo grupos metilol de la aminoacetoguanamina según la patente alemana 1.032.259, los compuestos N-metilol de biuret o bien de derivados biuret N-alquilados. Sea también mencionada la bencenosulfoalilamida, meta-

nosulfoalilamida, dimetilaminosulfoalilamida, los compuestos metilólicos de hidantoina y derivados, los compuestos metilol de amida de ácido salicílico, tales como n-amilamida de ácido 5-cloro-2-oxibenceno-1-carboxílico, amidas de ácido diclorofenoxi-acético, ácido 2-amino-4-(etiltio)-butírico, ácido 2-amino-4-metoxibutírico, ácido 2-amino-4-(metilsulfonyl)-butírico, que tienen eficacia contra hongos, virus, bacterias y otros organismos parasitarios y que se pueden fijar temporalmente en los productos finales del procedimiento mediante condensación de formaldehído. También entran en consideración los compuestos metilol 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, bis-hidrazidas y semicarbazida.

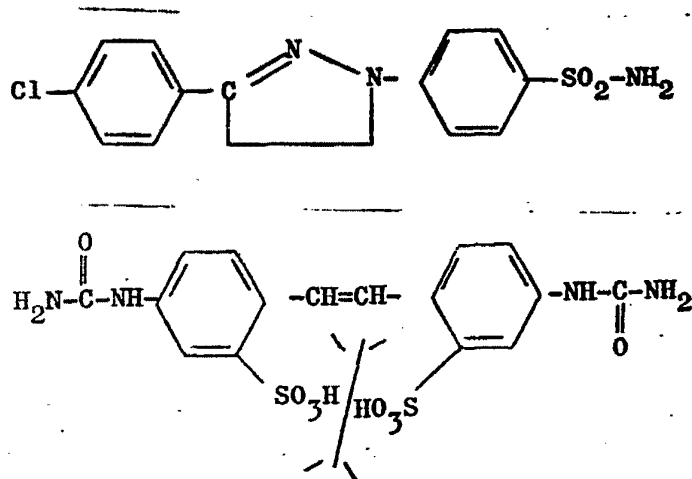
Los compuestos de nitrógeno arriba mencionados capaces de la formación de aminoplasto, se pueden emplear ventajosamente en el proceso según la presente invención en una cantidad desde un 0 a 90 % en peso, calculado sobre la cantidad de  $\alpha, \omega$ -úrea.

Otros compuestos adecuados según la presente invención, capacitados para la formación de aminoplasto son, por ejemplo, los compuestos de N-formilo polifuncionales o los compuestos acetilo, tales como, por ejemplo, aquéllos de hidrazina, N-metilhidrazina, N,N'-dimetil- y dietil-hidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metil-1,3-propilendiamina, 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-ami-

no-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, p-aminobencilamina, 3-cloro-4-aminobencilamina, hexahidrobencidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, p-fenilendiamina, 2,4-tolilendiamina, 1,3,5-triisopropil-2,4-fenilendiamina, 1,3,5-trimetil-2,4-fenilendiamina, 1-metil-3,5-dietil-2,4-fenilendiamina, 1-metil-3,5-dietil-2,6-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y 4,4'-diaminodifeniléter.

Ha demostrado ser especialmente valioso el emplear de un 0,5 a 30 % en peso, calculado sobre la cantidad total de los compuestos de partida formadores de aminoplasto, de interruptores de cadena hasta ahora no conocidos. Sean aquí mencionados especialmente las lactamas, tales como  $\epsilon$ -caprolactama, valerolactama, butirolactama y las correspondientes tiolactamas. El empleo de estos interruptores de cadena en mezcla con los compuestos de nitrógeno de funcionalidad más alta permite ajustar en forma sencilla y dirigida la viscosidad de los productos del procedimiento.

En una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se emplean simultáneamente en cantidad de un 0,5 - 20 % en peso, preferentemente 2 - 14 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida formadores de aminoplasto, de aquellos compuestos que, además de grupos capacitados para la formación de aminoplasto, presentan también grupos (por ejemplo, grupos cromóforos), que le dan a estos productos de partida las propiedades de colorantes y/o blanqueadores. Mediante la incorporación de tales compuestos se facilita la obtención de materiales espumados de aminoplasto teñidos o bien extraordinariamente estables a los colores. Ejemplos de tales compuestos son, por ejemplo, los blanqueadores de la constitución



Además de los compuestos preferentes para la formación de aminoplastos se pueden emplear para la modificación también sustancias capacitadas para la así llamada "formación de fenoplasto" en una cantidad de un 0,5 - 60 % en peso, preferentemente 5 - 40 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida formadores de aminoplasto, sin que por ello disminuya la velocidad de condensación.

Compuestos preferentes, capacitados para la formación de fenoplastos, son: fenol, bisfenol, resoles de fenol o bisfenol y formaldehído, productos de condensación de fenol y ciclohexanona, ácidos fenol-sulfónicos y ácidos naftalinsulfónicos.

La obtención de los materiales espumados de aminoplasto de las  $\alpha, \omega$ -úreas o bien de sus compuestos de N-alquilol, o bien de las mezclas de éstos y otros compuestos alquilables en el nitrógeno, se puede realizar según todas las técnicas conocidas para la fabricación de espumas. Esencialmente se puede efectuar la formación de espuma según el procedimiento de dispersión y de condensación. También son posibles modificaciones de estos procedimientos. En especial, se logra también cargar las espumas jabonosas acuosas producidas en la primera etapa con las

resinas de aminoplasto y endurecerlas en ulteriores etapas del procedimiento para obtener el armazón polímero. Además, también es posible emplear líquidos de bajo punto de ebullición, tales como pentano o triclorofluórometano como agentes de propulsión para la obtención de las espumas. Como agentes propulsores se pueden emplear también las sales del ácido carboxílico de hidrazinas o diaminas.

Una forma de ejecución preferente para la producción de espuma emplea el proceso de dispersión. En este procedimiento se baten gases, especialmente aire, mecánicamente o por inyección bajo presión, o bajo condiciones normales en una solución de la resina de aminoplasto, en la cual se hayan asimismo disueltos agentes tensioactivos, o las nuevas resinas de aminoplasto se mezclan en una espuma de jabón acuosa preparada según este proceso.

En ambos casos es conveniente emplear dispositivos mecánicos. Tales dispositivos son conocidos por el estado de la técnica y se describen en la monografía de C.J. Benning, Plastic Foams: The physics and Chemistry of Product Performance and Process Technology, John Wiley and Sons, New York, 1969, volumen I, páginas 447 y s., y en el artículo de L. Unterstenhofer, Herstellung de Schaumstoffen aus Harnstoffe-Formaldehyde-Harz, Kunststoffe 57 (1967), páginas 850 - 855.

Mediante el empleo de dispositivos mecánicos se reducen los pesos específicos de los materiales espumados y su estructura de poros resulta más fina.

Para la obtención de los materiales espumados de aminoplasto nuevos se precisan formadores de espuma, especialmente cuando se trabaja según el procedimiento de dispersión. Estos productos tienen por función el facilitar la formación de espuma

5     diante reducción de la tensión superficial de la mezcla a espumar y mediante aumento de la elasticidad de la película y la viscosidad superficial, estabilizar la espuma cargada de resina de aminoplasto hasta que se haya desarrollado un armazón polímero autoestable.

10     Como formadores de espuma y agentes tensioactivos entran en consideración los agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos. Estos deberán estar, sin embargo, ajustados con respecto a la resina de aminoplasto, de manera que sean compatibles entre sí. Sólo de esta manera es posible la formación de espuma, en otras palabras, la espuma de jabón acuosa previamente formada no se hunde al ser cargada con la resina de aminoplasto. Representantes típicos de tales agentes tensioactivos son los alquilnaftalensulfonatos, los sulfonatos de aceite de castor, sulfonatos dodecibencénicos, bromuros cetil-trimetilamónicos, alcohol estearílico etoxilado, ácido esteárico etoxilado, aceites vegetales polietoxilados, alquifenoles etoxilados, tales como isooctilfenoletilenpoliglicoléter o los productos de reacción de aminas con ácidos grasos de cadena larga.

20     Los efectos óptimos de los agentes tensioactivos no se pueden predecir debido a que están ampliamente determinados por la naturaleza de la resina aminoplasto empleada. Por lo tanto, el óptimo de formador de espuma para una resina de aminoplasto especial deberá ser determinada experimentalmente en cada caso.

25     Los formadores de espuma se emplean generalmente en cantidades de 0,1 - 5 % en peso, preferentemente 0,3 - 3 % en peso, referido a las cantidades totales de todos los reactantes participantes en la policondensación.

30     Para la activación de la formación de aminoplasto y,

por lo tanto, para el endurecimiento de la espuma a un reticulado polímero, se pueden emplear todos los catalizadores de condensación conocidos, tales como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético, ácido tioacético, ácido maléico, y, naturalmente, también las bases, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, óxido de zinc, óxido de magnesio, ácidos fosfóricos, fosfatos, hidrógenofosfato potásico primario y secundario, sulfato amónico, numerosos anhídridos de ácidos orgánicos, etc., compuestos disociadores de ácido, tales como cloruro amónico, formiato trimetilamónico, hidrato de cloral, sal amínica del ácido fórmico y otros ácidos carboxílicos orgánicos, semiésteres del ácido maléico, sales de amina terciaria, peróxido dibenzoílico, ácido carbónico, ácido N-carbamínico, glicolclorohidrina, glicerinclorohidrina, epiclorohidrina, las distintas sales de cobre, zinc, Sn(II), cadmio y magnesio. También se pueden emplear los distintos óxidos de metal o sus hidratos.

Activadores preferentemente empleados en el procedimiento de la presente invención son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido maléico, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de bario, bencil-dimetilamina, trietilamina.

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

La producción de espumas a partir de la dispersión de la presente invención se puede efectuar naturalmente en presencia de materiales de carga, conocidos agentes protectores contra

la inflamación, coloides protectores, aditivos y materiales de carga inorgánicos, de las más distintas clases, en especial, por ejemplo, sales inorgánicas solubles o dispersables en agua, sales dobles o compuestos complejos, por ejemplo, sulfato amónico, lejías finales conteniendo sulfato amónico de la producción de caprolactama, sulfato de calcio,  $\text{CaNaPO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , fosfato amónico,  $\text{CaNaPO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $5 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ,  $(\text{CaMg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_6$  Alk, nitrato sódico, nitrato amónico, fosfato sodio-amónico secundario y similares, ejerciendo muchos de los compuestos inorgánicos mencionados frecuentemente un efecto catalítico sobre la formación del material espumado. Coloides protectores, tales como celulosa carboximética o alcohol polivinílico tienen un efecto estabilizador sobre el armazón durante la producción de la espuma, obteniéndose entonces unas espumas celulares extremadamente finas. Asimismo se le pueden agregar a la mezcla de espuma látices acuosos basados en polímeros conocidos. Látices adecuados son, por ejemplo, las basadas en acrilatos, metacrilatos, poliuretanos, butadieno, isopreno, cloropreno y estireno.

Las espumas de aminoplasto según la presente invención pueden producirse bien en forma continua o en tandas. Es posible producir materiales en forma de bloque y asimismo rellenar cavidades. En este último de los casos se pueden llenar tantos huecos en mampostería, como también en moldes.

De esta manera resulta fácilmente posible la fabricación de piezas conformadas, por ejemplo, de asientos para automóviles, reposabrazos o mesas en aparatos del tipo recirculador.

En la realización del procedimiento de la presente invención se puede proceder preparando primeramente de una mezcla

de agua-formador de espuma (tensioactivo) por batido o soplado por tobera de aire una espuma de jabón. En ésta se introduce y agita entonces una solución acuosa o una dispersión acuosa de la resina de aminoplasto, y después una reducida cantidad del catalizador ácido o básico. Según la clase y cantidad del catalizador, el contenido de grupos metilol y la estructura de la resina de aminoplasto se presenta el endurecimiento de la espuma en el transcurso de segundos hasta minutos. El agua se retira del material espumado por calentamiento o, simplemente, dejando reposar bajo aire.

La cantidad del aire introducido, la forma de su introducción, así como la composición de la formulación de aminoplasto-resina a espumar determinan aquí la proporción de expansión de la solución de resina o bien de la dispersión de resina. Esta se encuentra por lo general entre un 5 y 70, es decir, la espuma tiene un volumen en este factor mayor que la mezcla de partida líquida.

Según la constitución y el peso molecular de la  $\alpha, \omega$ -úrea o bien de su compuesto N-alquilólico y de la clase y cantidad de los demás compuestos de N-alquilol de bajo peso molecular, empleados, se obtienen según este procedimiento materiales espumados de aminoplasto blandos, semirígidos o rígidos, con excelentes propiedades protectoras contra la inflamación.

Estas espumas de aminoplasto se pueden emplear para todas las finalidades, para las que generalmente se emplean tales materiales espumados, tal como, por ejemplo, materiales de tapicería, como materiales absorbentes de golpes y sonido, como materiales amortiguadores, como materiales para mantener la humedad, ahuecar el suelo y mejorar el suelo, como agentes absorbentes de agua o como materiales de estructura sólida para la fabricación de bienes de consumo, tales como sillas o mesas. Asimismo

es posible emplear los materiales espumados para la absorción de aceite, para la limpieza de agua o para la solidificación de excrementos. En forma desmemuzada se pueden agregar asimismo a las formulaciones para la fabricación de papel.

5 Ejemplo 1

a) Obtención de la  $\alpha, \omega$ -úrea

23250 g de polietilenglicol con un peso molecular en la zona entre 1300 a 1600 se deshidratan durante 30 minutos a 110°C/12 Torr. A 50°C se le agregan a este preparado 30 g de ácido p-toluenosulfónico y después 5040 g de hexametildisocianato en una sola tanda. La temperatura de reacción se aumenta a continuación a 100 - 110°C. Se agita el preparado durante 2 horas a esta temperatura. Después se determina el índice NCO del prepolímero; éste asciende a un 4,2 % de NCO (calculado: 4,45 %).

10

15 El prepolímero se recoge en 30 kg de acetona y se agrega a una solución de 3450 g de amoníaco acuoso al 30 % y 25.100 g de agua destilada. La acetona se retira a continuación por destilación. Se obtiene una pasta acuosa al 50 % de una bis-úrea del peso molecular medio (MW) de 1920. 100 g de solución contienen 0,052 l

20 de equivalentes de úrea. Tanto aquí como también en todos los ejemplos siguientes el equivalente en úrea está caracterizado mediante la siguiente fórmula estructural:  $H_2N-CO-NH-R-$

b) Obtención de un material espumado

100 g de una solución al 1,75 % de un formador de espuma (sal amónica de un ácido sulfónico, que como sustituyente contiene un resto que se obtuvo por condensación de alcohol laurílico con 4 moles de óxido etilénico) se transforma mediante una escoba rotativa en una espuma de jabón.

En esta espuma de jabón resultante se introducen 229 g

de un precondensado obtenido por reacción de 209 g de  $\alpha, \omega$ -diúrea, obtenida según la, con 20 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 60 minutos a 80°C. Después de mezclar durante 2 minutos se introducen y agitan en la espuma que contiene el condensado previo 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %, y adicionalmente se sigue agitando aún durante otros 30 minutos. Después de otras 3 horas, la espuma se ha endurecido y, en estado húmedo, tiene un peso específico de 172 kg/m<sup>3</sup>. El material espumado es altamente elástico.

### 10 Ejemplo 2

#### Obtención de un material espumado

Una mezcla de 100 g de una solución acuosa al 2,5 % de celulosa carboximetilica y 50 g de una solución acuosa al 4 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b, se transforman mediante conducción de aire a través de una columna de platos tamizadores en una espuma acuosa. En ésta se introducen y agitan 458 g de un precondensado, que se obtuvo por reacción de 418 g de la  $\alpha, \omega$ -diúrea descrita en el ejemplo la con 40 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 1 hora a 80°C. Después de mezclar bien, se introducen en la mezcla espumada 6 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de 1 hora, la espuma está endurecida y tiene, en estado húmedo, un peso específico de 135 kg/m<sup>3</sup>. Después de secar se ha obtenido un material espumado semirígido.

### Ejemplo 3

#### 25 Obtención de un material espumado

100 g de una solución acuosa al 12,5 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo la se transforman por batido con aire en una espuma de jabón. Con ésta se mezclan consecutivamente 209 g de la  $\alpha, \omega$ -diúrea mencionada en el ejemplo la y

20 g de formaldehído acuoso al 30 % y después de agitar durante un total de 2 minutos se agregan 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de un período de agitación de 3 minutos comienza a solidificar la espuma.

5 Ejemplo 4

Obtención de un material espumado

Mediante batido de aire se prepara de 100 g de una solución acuosa al 5 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo la una espuma de jabón acuosa. En ésta se agitan consecutivamente

- 10 a) 217,8 g de un precondensado de 198,6 g de la  $\alpha,\omega$ -diúrea, mencionada en el ejemplo la, con 19,2 g de formaldehído acuoso al 30 %, que se obtuvo durante 60 minutos a 80°C, así como
- 15 b) 26 g de un precondensado de 6 g de úrea con 20 g de formaldehído acuoso al 30 %, que se preparó durante 30 minutos a 80°C, y después se mezclaron 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de 4 minutos la espuma había endurecido. Después de secar, se obtiene una espuma tenaz-rígida.

Ejemplo 5

20 a) Obtención de una  $\alpha,\omega$ -úrea

620 g (0,4 moles) de polietilenglicol (peso molecular 1550) y 800 mg de ácido p-toluenosulfónico se mezclan y, a 100°C, 12 Torr, se deshidrata durante 30 minutos. En la solución clara se introducen en una sola vez, a 70 - 80°C, 134,4 g (0,8 moles) de hexametildisocianato y todo ello se agita durante 2 horas

25 bajo nitrógeno a 100°C. Después se determina el contenido en NCO de la mezcla: éste asciende a 4,05 % de NCO (calculado: 4,45 %).

El prepolímero NCO se agrega, gota a gota, mientras aún está caliente en una solución acuosa de  $\text{NH}_3$  previamente preparada. La solución acuosa de  $\text{NH}_3$  contiene 57 g de amoníaco al 22,4 % y 710 g de agua destilada. De esta manera se obtiene una solución acuosa al 50 % de la bis-úrea con el peso molecular medio 1920 y una viscosidad de 363 cP/25°C. 100 g de la solución contienen 0,052 equivalentes de úrea.

b) 100 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b, se transforman mediante un agitador en una espuma de jabón acuosa. En ésta se introducen 221 g de un condensado previo, que se obtuvo por condensación de 200 g de la bis-úrea arriba mencionada con 21 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 40 minutos a 80°C. Después se efectúa, asimismo bajo agitación, la adición de 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de 2 minutos la espuma está endurecida y es altamente elástica.

#### Ejemplo 6

##### a) Obtención de una $\alpha,\omega$ -úrea

155 g (0,1 moles) de polietilenglicol (peso molecular 1550) se hacen reaccionar con 33,6 g (0,2 moles) de hexametilendiisocianato bajo adición de 200 mg de ácido p-toluenosulfónico en la forma descrita en el ejemplo 5 hasta obtener el prepolímero. % de NCO determinado 4,5.

calculado 4,45.

El prepolímero se agrega a continuación, gota a gota, a una solución de amoníaco acuosa, que poseía la siguiente concentración: 40 g de solución acuosa al 20 % de  $\text{NH}_3$  y 150 g de agua destilada. Después de agregar el prepolímero, se hace reaccionar la cantidad de amoníaco en exceso mediante adición de 9 cc de solución de formalina al 37 % a urotropina. La solución

clara residual se diluye a continuación con 69 g de agua destilada a un contenido en sólidos del 50 %. 100 g de solución contienen 0,0439 equivalentes de úrea.

b) Obtención de un material espumado

5           83 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma, mencionado en el ejemplo 1b, se conducen junto con aire contra la fuerza de gravedad a través de una columna de fondos tamizadores, obteniéndose así una espuma de jabón acuosa de poros finos. En ésta se introducen 221 g de un precondensado, que  
10 se obtuvo por reacción de 200 g de la  $\alpha, \omega$ -úrea arriba mencionada con 21 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 60 minutos a 80°C. Después de mezclar bien se agrega una mezcla de 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 % y 17 cc de agua y, asimismo, se mezcla bien. La espuma ha endurecido después de 7 minutos.

15 Ejemplo 7

a) Obtención de una  $\alpha, \omega$ -úrea

          310 g (0,2 moles) de polietilenglicol del peso molecular 1550, 21,2 g (0,2 moles) de dietilenglicol, 100 mg de ácido p-toluenosulfónico y 134,4 g (0,8 moles) de hexametilendiisocianato se hacen reaccionar al prepolímero según el procedimiento del ejemplo 5.

% de NCO calculado: 7,2

% de NCO hallado: 7,0.

          El prepolímero se introduce y agita en caliente en una  
25 solución de amoníaco acuosa. La solución de amoníaco se compone de 59 g de  $\text{NH}_3$ -agua al 24,3 % y 300 g de agua destilada. Finalmente, se retira el exceso de amoníaco mediante adición de 34 cc de formalina al 37 %, después de lo cual se diluye la solución hasta un contenido en sólidos de un 50 % mediante adición de 100

g de agua. La bis-úrea formada tiene un peso molecular medio de 1198. 100 g de solución contienen 0,0836 equivalentes de úrea.

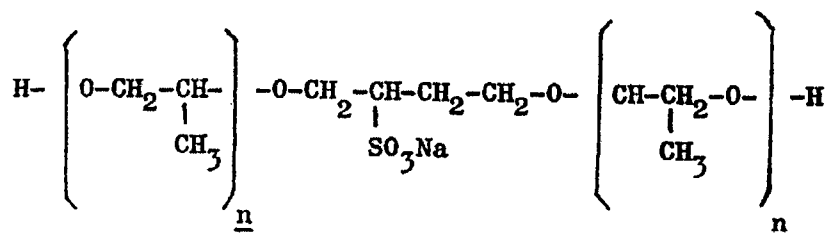
b) Obtención de un material espumado

5 Mediante batido mecánico de aire en 100 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b se prepara una espuma de jabón acuosa. En ésta se introducen 233 g de un precondensado, que se obtuvo por condensación de 200 g de la bis-úrea arriba mencionada con 33 g de  
10 formaldehído acuoso al 30 % durante 25 minutos a 80°C. A continuación se introducen en la espuma 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de 3 minutos la espuma está endurecida. El material espumado formado es elástico y tiene, después de secar, un peso específico de 178 kg/m<sup>3</sup>.

15 Ejemplo 8

a) Obtención de una  $\alpha,\omega$ -úrea

413 g (0,1 mol) de un poliéter con la fórmula estructural idealizada



20 n = 1,9 (obtenida de acuerdo con la publicación alemana DOS 2.417.664) se deshidratan durante 30 minutos a 100°C/12 Torr. Al diolsulfonato se le agregan a continuación 200 g de dimetilformamida y 336 g (2 moles) de hexametildisocianato; la solución se mantiene durante 1 hora a 100°C.

NCO calculado: 8,9 %

NCO hallado: 8,7 %.

5 La solución de prepolímero se introduce después en una solución de amoníaco acuosa preparada. La solución de amoníaco contiene 148 g de  $\text{NH}_3$  acuoso al 23,7 % y 468,5 g de agua destilada. De esta manera se obtiene una pasta acuosa al 50 % de la correspondiente bis-úrea llevando grupos sulfonato. 100 g de solución contienen 0,128 equivalentes de úrea.

b) Obtención de un material espumado

10 100 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b se transforman por batido de aire en una espuma de jabón. En ésta se introducen 251 g de un precondensado, preparado por condensación de 200 g del compuesto de arriba con 51 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 15 20 minutos a  $80^\circ\text{C}$ , y mediante adición de 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 % se endurece.

Después de un período de endurecimiento de 10 minutos a temperatura ambiente se ha formado un material espumado de aminoplasto tenaz-duro.

20 Ejemplo 9

a) Obtención de una  $\alpha,\omega$ -úrea

25 407,5 g de úrea se recubren con 1150 g de una solución acuosa al 45 % de N-(2-aminoetil)-2-aminoetansulfonato sódico y se calientan durante 4 horas bajo reflujo a  $108-110^\circ\text{C}$ . La temperatura del baño de aceite asciende aquí a  $175 - 185^\circ\text{C}$ . Durante esto se disocia vivamente amoníaco. A continuación se retira el agua destilativamente y se obtiene una resina amarillenta viscosa, que para su purificación se mezcla con 200 g de etanol al 50 %. Después de mezclar bien la resina se separa destilativa-

mente el agua y el etanol. De esta manera se obtienen 810 g de N-aminocarbonil-N,N-(2-aminocarbonilaminoetil)-2-aminoetan-sulfonato sódico, como resina dura como vidrio, frágil, fácilmente soluble en agua. 500 g de la bis-úrea arriba descrita  
5 se disuelven entonces en 500 g de agua destilada. La solución resultante al 50 % está clara y tiene reducida viscosidad. 100 g de la solución contienen 0,3623 equivalentes de úrea.

b) Obtención de un material espumado de aminoplasto nuevo

Este ejemplo tiene por finalidad demostrar cómo por  
10 mezcla del sulfonato arriba obtenido a un material espumado de úrea-formaldehído se forma un material espumado tenaz-duro.

Primeramente, se preparan los dos precondensados. A. 15 g de la solución acuosa arriba mencionada de la bis-úrea se mezclan con 6 g de formaldehído acuoso al 30 % y se calienta du-  
15 rante 30 minutos a 80°C. La solución formada está teñida ligeramente marrón y es altamente viscosa. B. 70 g de úrea se mezclan con 170 g de solución acuosa al 30 % de formaldehído y se condensa durante 30 minutos a 80°C. Los dos condensados previos acuosos se introducen y agitan en una espuma de jabón acuosa,  
20 que se obtuvo de 46 g de una solución al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b. Después de agregar 3 cc de solución acuosa al 85 % de formaldehído se forma, después de un período de endurecimiento de 2 minutos, un material espumado blanco, tenaz-duro, que después de secar tiene un peso específico  
25 de 40 kg/m<sup>3</sup>.

c) Obtención de un material espumado comparativo

En este ejemplo se prepara un material espumado de  
úrea-formaldehído según el estado de la técnica. Se ha de demostrar que este material espumado es muy frágil.

30 257 g de un precondensado, obtenido por reacción de

182 g de formaldehído al 30 % con 75 g de úrea se agitan durante 20 minutos a 80°C en una espuma de jabón acuosa, que se obtuvo de 50 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b. Después se introducen y agitan 30 cc de ácido ortofosfórico al 85 %. Después de un período de endurecimiento de 2 minutos se ha formado una espuma blanca, dura, con un peso específico de 38 kg/m<sup>3</sup>, que es tan frágil que un dedo bajo ligero contacto ya penetra en el material espumado.

#### Ejemplo 10

##### a) Obtención de una $\alpha,\omega$ -bis-úrea

336 g (2 moles) de hexametildiisocianato se calientan bajo agitación y nitrógeno a 150°C. En el isocianato presentado se gotea entonces una solución de 200 mg de ácido p-toluenosulfónico en 370 g (1 mol) de octaetilenglicol.

Después se determina el índice NCO del prepolímero:

% de NCO calculado: 11,6

hallado: 11,9

El prepolímero se disuelve en 185 g de dimetilformamida, seguido de la adición, gota a gota, de una solución preparada de 159 g (NH<sub>3</sub> acuoso al 22,5 %) y 491 g de agua destilada. De esta manera se obtiene una pasta acuosa al 50 % de bis-úrea. 100 g de solución contienen 0,127 equivalentes de úrea.

##### b) Obtención de un material espumado

200 g de la pasta de arriba se condensan durante 60 minutos a 80°C con 51 g de formaldehído acuoso al 30 %. Los 251 g de condensado obtenido se agitan en una espuma de jabón obtenida de 100 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b. A la espuma se le agregan 6 cc de un ácido ortofosfórico al 85 %. Después de un tiempo de

fraguado de 3 minutos, se ha formado un material espumado blando, altamente elástico, que en estado húmedo tiene un peso específico de  $140 \text{ kg/m}^3$  y, en estado seco, un peso específico de  $90 \text{ kg/m}^3$ .

5 Ejemplo 11

a) Obtención de una  $\alpha, \omega$ -úrea

369,6 g (2,2 moles) de hexametildisocianato se calientan a  $120^\circ\text{C}$  con 0,15 cc de p-toluenosulfonato de metilo. Se agregan, gota a gota, 194 g (1 mol) de tetraetilenglicol, sin  
10 fuente de calor, de manera que la temperatura de reacción no supere los  $120^\circ\text{C}$ . El prepolímero tiene entonces un índice NCO de un 17,7 %. Calculado: 17,9 %. La fusión de prepolímero se enfría y se diluye con 600 g de dimetilformamida.

Esta solución se agrega entonces, gota a gota, a una  
15 solución preparada de 175 g de amoníaco acuoso al 24 % en 268 g de agua destilada. Finalmente, se agregan a la solución 21 g de formalina al 37 %. Tiene entonces la solución al 36 % un pH de 7,0.

b) Obtención de un material espumado

20 De 50 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b se prepara una espuma de jabón acuosa. En ésta se introducen y agitan consecutivamente 100 g de la solución de la  $\alpha, \omega$ -úrea arriba descrita, 30 g de solución acuosa al 30 % de formaldehído y 3 cc de ácido orto-  
25 fosfórico al 85 %. Después de 15 minutos ha terminado el endurecimiento. El material espumado formado es semiduro, en estado húmedo tiene un peso específico de  $100 \text{ kg/m}^3$  y, en estado seco, un peso específico de  $45 \text{ kg/m}^3$ .

E

Ejemplo 12

Obtención de un material espumado

De 100 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b se prepara una espuma de jabón acuosa. En ésta se introducen 66 g de una dispersión de poliuretano aniónica de grado comercial y 230 g de un precondensado, que se obtuvo por condensación de 200 g de la solución de  $\alpha, \omega$ -úrea, obtenida en el ejemplo 11a con 30 g de formaldehído acuoso al 30 % durante 10 minutos a 80°C. Después de mezclar bien esta espuma se agregan 3 cc de ácido ortofosfórico al 85 %, con lo que comienza un endurecimiento, que ha terminado después de 3 minutos. Se ha formado un material espumado húmedo, duro, que después de secar es muy tenaz y tiene un peso específico de 90 kg/m<sup>3</sup>.

Ejemplo 13

a) Obtención de una  $\alpha, \omega$ -úrea

310 g (0,2 moles) de polietilenglicol del peso molecular 1550, 13,4 g (0,1 mol) de trimetilolpropano y 0,4 g de ácido p-toluenosulfónico se deshidratan durante una hora a 100°C y 12 Torr. Después se agregan 117,5 g (0,7 moles) de hexametilendiiisocianato, después de lo cual la mezcla se agita bajo nitrógeno durante 1,5 horas a 90 - 100°C. El contenido en NCO del prepolímero asciende entonces a un 5,97 % (calculado 6,6 %). El prepolímero se introduce y agita a continuación en una solución preparada de 49,5 g de solución de NH<sub>3</sub> al 25,2 % en 400 g de agua destilada. De esta manera se forma una solución acuosa estable, de baja viscosidad. 100 g de solución contienen 0,0773 equivalentes de úrea.

b) Obtención de un material espumado

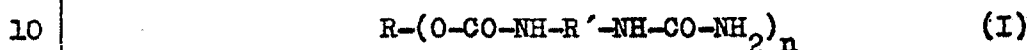
Una mezcla de 25 g de una solución acuosa al 1,75 % del formador de espuma mencionado en el ejemplo 1b, 3,9 g de solución acuosa al 30 % de formaldehído y 2 cc de ácido ortofosfórico al 85 % se bate mediante un agitador mecánico a una espuma de jabón acuosa, en la que se introducen y mezclan 50 g de la solución de poliúrea preparada según el ejemplo 13a. Después de 10 minutos la espuma ha endurecido, formándose un material espumado altamente elástico y flexible.

10            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 una espuma de aminoplasto, caracterizado porque un aldehído se hace reaccionar con una  $\alpha, \omega$ -úrea modificada, como mínimo bifuncional, que  
5 contiene grupos éter, tioéter, acetal, éster, ésteramida y carbonato, formándose un producto de reacción endurecido con un peso molecular entre 200 y 10.000.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la  $\alpha, \omega$ -úrea corresponde a la fórmula



donde R significa un resto n-funcional, que contiene como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, ésteramida y carbonato, y un peso molecular desde 44 a 10.000, R' significa el resto de un isocianato como mínimo bifuncional y n representa 2, 3 ó  
15 4.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aldehído se emplea formaldehído.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la  $\alpha, \omega$ -úrea está parcial o totalmente sustituida por un  $\alpha, \omega$ -diuretano, y un  $\alpha, \omega$ -biuret, o un  $\alpha, \omega$ -bis-entranilato, obtenido de un anhídrido isotóico y un poliol.  
20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque uno ó más compuestos de nitrógeno aquí indicados se hacen reaccionar con el aldehído y la  $\alpha, \omega$ -úrea en una cantidad hasta un 90 % en peso, calculado sobre el peso de la  
25  $\alpha, \omega$ -úrea.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incluye un interruptor de cadena comprendien-

do una lactama o una tiolactama en una cantidad de un 0,5 a 30 % en peso, calculado sobre la cantidad total de los compuestos formadores de aminoplasto.

5 7.- Procedimiento para la obtención de una espuma de aminoplasto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -8 FEB. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÜNTHER REISSER Y WEDDEY  
12120 Hain, 6000 Frankfurt  
*Günter Reisser*