



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

ESPAÑA 20 JUL. 1978

19 ES	11 459647	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	
22	8.6.77	

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	33 PAIS
21 NUMERO		
700.640	28.6.76	estadounidenses
717.062	24.8.76	II

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 08G	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN METODO DE PRODUCCION DE UNA RESINA DE UREA CONTENIENDO POLIETER-ALDEHIDO.

71 SOLICITANTE (S)

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

135 East 42nd Street - New York, New York 10017 Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)

Heinz Schulze, de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

POOR  
QUALITY

1

Esta invención se refiere en general a resinas de urea-aldehído y más especialmente a productos de condensación de polioxialquileno terminado en ureido - aldehído.

5

Las resinas de urea-aldehído son conocidas. La más común es el producto de condensación de urea y formaldehído. También pueden obtenerse valiosos productos de condensación resinosos condensando compuestos que, en general, contienen uno o más grupos ureido o tioureido terminales con aldehídos como formaldehído o compuestos productores de formaldehído.

10

Las reacciones de condensación transcurren rápidamente en condiciones fáciles. Las características físicas del condensado pueden modificarse mediante selección del compuesto terminado en ureido o tioureido utilizado.

15

En general, los compuestos terminados en ureido y tioureido, incluidos los diureidos alifáticos o aromáticos, son muy conocidos. Por ejemplo, en la patente estadounidense

20

2.145.242 de Arnold se indica que pueden producirse compuestos alifáticos terminados en diureido por reacción de una

25

diamina alifática con urea. Además, se demuestra que los compuestos que contienen polialquileno poliaminas con terminaciones amínicas primarias o secundarias forman compuestos con

30

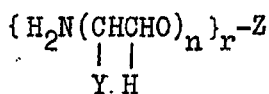
grupos ureido. Por ejemplo, la trietilentetramina puede reaccionar con urea a temperaturas de 120-160°C para formar polímeros resinosos termoplásticos solubles en alcoholes, cetonas y ésteres pero insolubles en hidrocarburos y sólo limitadamente solubles en agua.

Además, se ha descubierto que las diaminas primarias alifáticas, y especialmente aquéllas donde los grupos amino están separados por hidrocarburos alquilénicos, forman compuestos monoméricos cristalinos cuando se hacen reaccionar

1 con urea. Estos compuestos presentan un punto de fusión re-  
lativamente alto, es decir, 180-190°C y son relativamente  
insolubles incluso en alcohol hirviendo. Además, en la pa-  
tente estadounidense nº 2.145.242 se indicó que las mono-  
5 oxiaminas forman ureas con características similares.

Ahora se ha descubierto que pueden producirse fácil-  
mente resinas de poliéterurea-formaldehído en solución acuo-  
sa homogénea, utilizando aldehídos o compuestos formadores  
de aldehído y polioxialquilenos terminados en grupos ureido.  
10 Los nuevos productos de condensación pueden ser curados con-  
vencionalmente para formar un material hidratado, resilien-  
te y denso que presenta una contracción mínima.

De acuerdo con un amplio aspecto de esta invención,  
una resina de urea-aldehído es el producto de condensación  
15 de un material polioxialquilénico terminado en ureido y un  
aldehído. Los polioxialquilenos terminados en ureido se for-  
man de la manera descrita y reivindicada en nuestra solici-  
tud de patente copendiente (D.75.149-1FB) de la  
misma fecha, por reacción de un compuesto formador de un  
20 grupo ureido y una polioxialquilen-poliamina de fórmula:

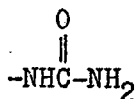


25 donde Y es hidrógeno, un radical metilo o un radical etilo;  
Z es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono  
que forma de 2 a 4 uniones éter externas; n es un número de  
1 a 20 aproximadamente y r es un número de 2 a 4.

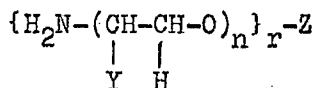
De acuerdo con una realización preferida, se prepara  
30 inicialmente un poliéter terminado en ureido mezclando y ha-  
ciendo reaccionar una polioxialquilendiamina o triamina, con  
un peso molecular de 400 a 2000 aproximadamente, con urea,

1 a temperaturas de unos 130 a 140°C, hasta que cesa el des-  
prendimiento de amoniaco gaseoso. Después el producto de reac-  
ción crudo se destila a unos 100-110°C a vacío para separar  
5 el exceso de amoniaco. El producto recuperado se combina des-  
pués convencionalmente con un aldehido, en un medio acuoso,  
para formar la resina.

Los polioxialquilenos terminados en ureido utilizados  
de acuerdo con esta invención son los compuestos que contie-  
nen un radical polioxialquileno y grupos ureido terminales.  
10 de fórmula:



Las polioxialquilenpoliaminas útiles en la formación  
de los compuestos terminados en ureido pueden ser descritas  
15 por la fórmula:



donde Y es hidrógeno, un radical metilo o un radical etilo;  
Z es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que  
20 forman de 2 a 4 uniones éter externas; n es un número de 1 a  
20 aproximadamente y r es un número de 2 a 4. Las polioxial-  
quilenpoliaminas más preferidas son las polioxipropilendiami-  
nas donde Y es un radical metilo, n es un número de 2 a 17,  
Z es un radical 1,2-propileno y r es alrededor de 2 ó 3. Es-  
25 tas polioxialquilenpoliaminas pueden ser preparadas por mé-  
todos conocidos como los descritos en las patentes estadouni-  
denses 3.236.895 y 3.654.370.

En general, los compuestos terminados en ureido se for-  
man por reacción de la polioxialquilenpoliamina con un com-  
30 puesto formador de ureido. El compuesto formador de ureido

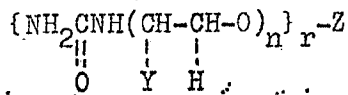
1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

más preferido es la urea. Cuando se emplea urea como sustancia reaccionante, la reacción transcurre con desprendimiento de amoníaco y los grupos amino primarios terminales de la polioxialquilenpoliamina se convierten directamente en grupos ureido.

Aunque la urea es el compuesto formador de ureido preferido, pueden utilizarse en esta invención otros compuestos formadores de grupos ureido. Como la polioxialquilenpoliamina reaccionante ya contiene grupos amino primarios terminales, pueden utilizarse compuestos que proporcionan el radical  $\begin{matrix} O \\ || \\ -C-NH_2 \end{matrix}$ . Son ejemplos de estos compuestos los isocianatos de fórmula general  $M^+CNO^-$ , donde  $M^+$  es generalmente un metal alcalino como potasio, sodio y similares. Los isocianatos preferidos que pueden utilizarse de acuerdo con esta invención son el isocianato sódico y potásico fundamentalmente debido a su asequibilidad.

La funcionalidad de la polioxialquilenpoliamina depende del número de grupos amino primarios terminales. Se observará que cada molécula de compuesto formador de ureido reacciona con un solo grupo amino primario terminal de la polioxialquilenpoliamina. Es especialmente importante que en la formación de los compuestos de esta invención se mantenga una relación molar específica de sustancias reaccionantes. Específicamente, se requiere alrededor de una molécula de compuesto formador de ureido por cada grupo amino de la polioxialquilenpoliamina. Así, por ejemplo, con una diamina, se utilizan alrededor de 2 moles de compuesto formador de ureido por cada mol de polioxialquilenpoliamina. Preferiblemente esta invención se lleva a cabo en presencia de un ligero exceso de compuesto formador de ureido para garantizar la conver-

1 sión completa de los grupos amino. Los compuestos terminados  
en poliéter-ureido utilizados en esta invención pueden ser  
sencillamente descritos como compuestos conteniendo polioxi-  
alquilenos con grupos ureido terminales. De acuerdo con la  
5 realización más preferida, los compuestos terminados en urei-  
do responden a la fórmula:



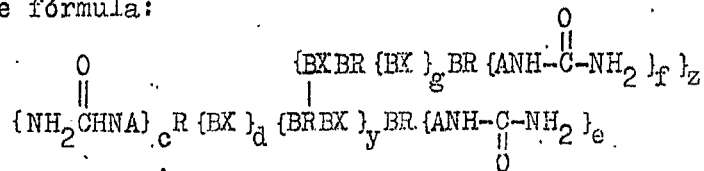
10 donde Y es hidrógeno, un radical metilo o un radical etilo;  
Z es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono  
que forma de 2 a 4 uniones éter externas; n es un número de  
1 a 20 aproximadamente y r es un número de 2 a 4. Las poli-  
oxialquilenpoliaminas más preferidas son las polioxipropi-  
15 lendiaminas donde Y es un radical metilo, n es un número de  
2 a 17, Z es un radical 1,2-propileno y r es alrededor de  
2 ó 3.

De acuerdo con otra realización, los compuestos termi-  
nados en ureido contienen en la cadena grupos poliéter-urei-  
20 leno o tioureileno. De acuerdo con este aspecto, un polioxi-  
alquilenureileno o tioureileno con grupos amino primarios ter-  
minales es el producto de condensación oligomérico de una  
polioxialquilenpoliamina con un compuesto formador de urea  
o de tiourea. De acuerdo con este aspecto de la invención,  
25 estos compuestos de poliéter-ureileno o tioureileno termina-  
dos en ureido se forman haciendo reaccionar inicialmente un  
exceso molar de polioxialquilenpoliamina con un compuesto  
formador de ureileno o con un compuesto formador de tiourei-  
leno para dar un producto oligomérico con grupos amino prima-  
30 rios terminales. En una segunda etapa, el producto poliéter

1

terminado en grupos amino primarios se hace reaccionar en una relación molar de un mol de compuesto formador de ureido por cada grupo amino para formar los compuestos terminados en ureido que pueden ser utilizados de acuerdo con esta invención. Estos compuestos pueden ser descritos mediante la siguiente fórmula:

5



10

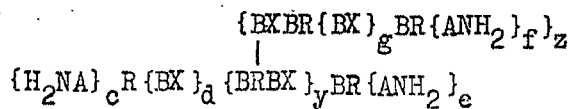
donde A es un radical polioxialquileno conteniendo alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno, B es un radical polioxialquilenamino conteniendo alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno, R es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma de 2 a 4 uniones oxicarbono con A y B, X es un radical C=O, un radical C=S o un radical derivado de un isocianato difuncional con dos grupos -NH $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C, c y d son de 1 a 3, seleccionados de manera que su suma sea de 1 a 4, e es un número de 1 a 3, f es un número de 1 a 3, g es un número de 1 a 3, y es un número de 0 a 5 aproximadamente y z es un número de 0 a 2.

15

20

Los precursores de polieter-ureileno o -tioureileno que pueden reaccionar con urea para formar compuestos que contienen ureido terminal de acuerdo con este aspecto de la invención, pueden ser descritos mediante la siguiente fórmula:

25

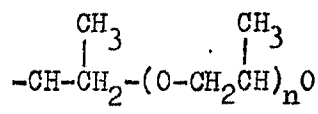


30

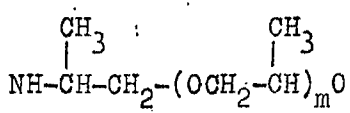
donde A es un radical polioxialquileno que contiene alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno y cada grupo oxialquileno contiene de 2 a 4 átomos de carbono aproximadamente; B es

1 un radical polioxialquilenamino que contiene alrededor de  
 1 a 17 grupos oxialquileno, donde cada grupo oxialquileno  
 contiene alrededor de 2 a 4 átomos de carbono; R es un ra-  
 5 dical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma  
 de 2 a 4 uniones oxicarbono con A y B; X es un radical C=O,  
 un radical C=S o un radical derivado de un isocianato difun-  
 cional con dos grupos  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-NHC-} \end{matrix}$ ; c y d son de 1 a 3, seleccio-  
 nados de manera que su suma sea de 2 a 4; e es un número  
 entero de 1 a 3; f es un número de 1 a 3; g es un número de  
 10 1 a 3; y es un número de 0 a 5 aproximadamente y z es un  
 número de 0 a 2.

Preferiblemente estos precursores son descritos por la  
 fórmula anterior donde A corresponde a la fórmula:



15 donde n es un número de 0 a 16 y preferiblemente un número  
 de 1 a 10; B corresponde a la fórmula:



20 donde m es un número de 0 a 16 y preferiblemente un número  
 de 1 a 10, c y d son de 1 a 2, seleccionados de manera que  
 su suma sea de 2 a 3, e es un número de 1 a 2, g es un núme-  
 ro de 1 a 2, f es un número de 1 a 2, z es un número de 0 a  
 1, y es un número de 1 a 4 y X es un radical C=O.

25 El compuesto de poliéter-ureileno terminado en amina  
 primaria se forma preferiblemente por reacción de unos 2,0  
 moles a 1,2 moles de la polioxipropileno poliamina con un mol  
 de urea, a temperaturas de 100 a 200°C aproximadamente.

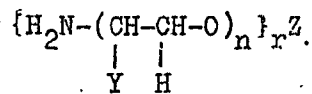
30 Estos poliéter-ureileno pueden formarse por reacción  
 de una polioxialquilenpoliamina, donde el alquileno contiene

1 de 2 a unos 4 átomos de carbono, con urea, un compuesto formador de ureileno o un isocianato bifuncional orgánico.

5 El poliéter-tioureileno terminado en amina primaria puede formarse por reacción de una polioxialquilenpoliamina, donde el alquileno contiene de 2 a unos 4 átomos de carbono, con tiourea, un compuesto formador de tioureileno o disulfuro de carbono.

10 El compuesto de poliéter-tioureileno más preferido es el formado por reacción de unos 5,0 moles a 1,2 moles de polioxipropilénpoliamina con un peso molecular de 200 a 2000 aproximadamente con 1 mol de disulfuro de carbono, a temperaturas de 10 a 150°C aproximadamente. Se ha encontrado que la adición de más de unos 0,5 moles de disulfuro de carbono por mol de polioxialquilenpoliamina produce mezclas de reacción muy viscosas. Por lo tanto, pueden utilizarse para facilitar la reacción diluyentes adecuados no perjudiciales, muy conocidos en este campo.

15 Una clase preferida de polioxialquilenpoliaminas útiles en la formación de los compuestos de poliéter puede ser descrita por la fórmula:



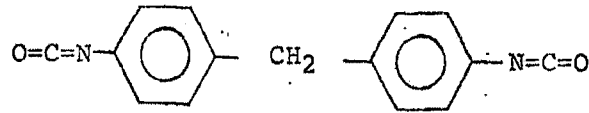
20 donde Y es hidrógeno, un radical metilo o un radical etilo; Z es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma de 2 a 4 uniones éter externas; n es un número de 1 a 17 aproximadamente y r es un número de 2 a 4. Las polioxialquilenpoliaminas más preferidas son las polioxipropilendiaminas donde Y es un radical metilo, n es un número de 1 a 10, Z es un radical 1,2-propileno y r es alrededor de 2.

30 Siempre que se emplea urea como sustancia reaccionante

1 la reacción transcurre con desprendimiento de amoniaco. Co-  
mo la urea es bifuncional, cada molécula de urea puede reac-  
cionar con dos grupos amino terminales de la polioxialqui-  
lenpoliamina. Por consiguiente, es posible formar poliurei-  
5 leno donde la unidad poliéter-ureileno se repite en la es-  
tructura molecular.

Aunque la urea es el reactivo preferido, pueden utili-  
zarse en esta invención otros compuestos formadores de urea  
para suministrar el radical enlazante  $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$ . Como la polioxi-  
10 alquilenpoliamina reaccionante ya contiene grupos amino pri-  
marios terminales, pueden utilizarse compuestos como carbo-  
nildiimidazol, fosgeno y carbonato de difenilo para sumi-  
nistrar el radical  $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-}$  y formar los enlaces de ureileno sin  
liberación de amoniaco.

15 Otra clase de poliéter-ureilenos que son útiles es  
la formada por reacción de polioxialquilenpoliaminas con un  
isocianato orgánico bifuncional, obtenido por ejemplo a par-  
tir del producto de condensación fosgenado de anilina y for-  
maldehído. Un compuesto adecuado puede ser representado por  
20 la fórmula:



25 4,4'-difenilmetanodiisocianato  
o sus isómeros tales como 2,4'-difenilmetanodiisocianato.  
También pueden emplearse mezclas de los isómeros.

Siempre que se emplee tiourea como sustancia reaccio-  
nante, la reacción transcurre con desprendimiento de amonia-  
co. La funcionalidad de la polioxialquilenpoliamina depende  
30 del número de grupos amino primarios terminales. La tiourea,

1 como la urea, es bifuncional y por lo tanto cada molécula de  
tiourea puede reaccionar con dos grupos amino terminales de  
la polioxialquilenpoliamina. Por consiguiente, es posible  
5 formar politioureileno donde la unidad tioureileno se repi-  
te en la estructura molecular.

10 Cuando se emplea disulfuro de carbono como sustancia  
reaccionante en la preparación de los compuestos precursores  
de tiourea, la reacción transcurre en dos etapas. Inicialmen-  
te se agrega el disulfuro de carbono a la mezcla de reacción  
a temperaturas inferiores al punto de ebullición del disul-  
furo de carbono, es decir, inferiores a 40°C. Después la mez-  
cla de reacción se calienta a una temperatura de 50 a 150°C  
aproximadamente, hasta que cesa el desprendimiento de sulfu-  
ro de hidrógeno. En esta reacción, un mol de disulfuro de  
15 carbono reacciona con dos moles de la polioxialquilendiamina  
para formar el producto poliéter-tioureileno.

20 Aunque el disulfuro de carbono es la sustancia reaccio-  
nante preferida, pueden utilizarse en esta invención otros  
compuestos formadores de tioureileno para suministrar el ra-  
dical enlazante  $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$ . Como la polioxialquilenpoliamina reac-  
cionante ya contiene grupos amino primarios terminales, pue-  
den utilizarse compuestos como ditiocisocianato y tiofosgeno  
para proporcionar el radical  $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$  y formar los enlaces de  
25 tioureileno.

Otra clase de compuestos que contienen poliéter, que  
son útiles en la práctica de esta invención, son los compues-  
tos mixtos de poliéter-ureileno-tioureileno. Así, de acuerdo  
con este aspecto de esta invención, a lo largo de la cadena  
30 de poliéter están intercalados radicales  $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$  y radicales

1      $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  para formar un poliéter-ureileno-tioureileno mixto.

5     Los aldehidos que pueden utilizarse generalmente en esta invención son los compuestos carbonílicos que contienen como mínimo un hidrógeno unido al átomo de carbono carbonílico. Se observará que los aldehidos utilizados dependerán de la aplicación de la resina y de las propiedades del producto deseado. En general, puede emplearse cualquiera de los aldehidos conocidos por reaccionar con la urea o con los compuestos que contienen grupos ureido. Son ejemplos de estos aldehidos el glioxal, acetaldehido, acroleína, furfural, formaldehido y similares.

10     En general se sabe que los aldehidos que contienen constituyentes carbonados superiores no reaccionan tan fácilmente. Por lo tanto, basándose en la disponibilidad así como en el uso del producto, el aldehido preferido es el formaldehido. Además, puede utilizarse una mezcla de aldehidos para obtener una estructura polimérica mixta. Análogamente, es sabido que las mezclas de compuestos terminados en ureido y/o ureas pueden dar polímeros más versátiles.

15     Las resinas de urea-aldehido de esta invención son generalmente productos de reacción de por lo menos un polioxi-  
20     alquileno terminado en ureido, que puede estar mezclado con otro u otros compuestos terminados en ureido y/o urea, con un aldehido. Estas resinas se preparan generalmente en dos etapas. Primero se forma un precursor, un producto oligomérico de urea-aldehido. Después se polimeriza el precursor y/o se reticula en presencia de una cantidad efectiva de un catalizador ácido. De acuerdo con esta invención, la adición  
25     del aldehido tiene lugar rápidamente en un medio acuoso. Una notable ventaja de esta invención es que los compuestos po-  
30

1 lioxialquilénicos terminados en ureido son miscibles con el formaldehído acuoso.

5 Preferiblemente, en una primera etapa, una solución acuosa de formaldehído se pone en contacto íntimo con el compuesto terminado en ureido, a temperaturas comprendidas entre la ambiente y unos 60°C. Después la mezcla de reacción resultante se combina con una cantidad efectiva de un catalizador ácido conocido, como cloruro amónico, y se cura a la temperatura ambiente o más alta de acuerdo con procedimientos, temperaturas y condiciones conocidos.

10 Debe observarse que como los compuestos terminados en ureido de esta invención son miscibles con el agua, tanto la formación del precursor como el curado final pueden tener lugar en presencia de agua. Además, se ha encontrado que no es necesario usar la presión normalmente asociada al curado de las resinas de urea-formaldehído como, por ejemplo, en presencia de materiales celulósicos. Una ventaja de las resinas "curadas con agua" es que el material experimenta una contracción mínima. Como las resinas que contienen agua de esta invención no presentan tendencia a deshidratarse al permanecer en reposo, el agua actúa como carga o extendedor barato.

15 La invención será ilustrada mediante los siguientes ejemplos específicos que se dan solamente a título ilustrativo y no limitativo del alcance de la misma.

#### EJEMPLO 1

25 En este ejemplo se prepara un poliéter-bis-ureido para uso de acuerdo con la invención. En una vasija de reacción adecuada, provista de un aparato de agitación, se introducen 30 36,5 libras (40 moles) de una polioxipropileno-poliamina con

1 un peso molecular de 400 aproximadamente y un análisis de  
4,83 miliequivalentes (meq) de amina primaria/g (alrededor  
de 5,0 meq de amina total/g), vendida bajo el nombre comer-  
cial de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400" por Jefferson Chemical Co.,  
5 Austin, Texas 78751 y 15,89 libras (120 moles) de urea. La  
mezcla, continuamente agitada, se lava con nitrógeno y se ca-  
lienta a 125°C. Se mantiene a esta temperatura hasta que  
disminuye el desprendimiento de amoniaco (aproximadamente  
120 minutos). Después se eleva la temperatura del calderín  
10 hasta unos 130°C y cuando de nuevo ha disminuído el despren-  
dimiento de amoniaco, se agregan otras 18,3 libras (20 moles)  
de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400", lentamente, en partes alícuotas y a  
lo largo de un periodo de 70 minutos, mientras la temperatura  
se mantiene entre 130 y 133°C. Mientras se mantiene a esta  
15 temperatura, la mezcla se agita durante 3,5 horas aproxima-  
damente, hasta que cesa por completo el desprendimiento de gas.  
Después la mezcla de reacción cruda se destila a 110°C/5 mm  
Hg para obtener un producto de reacción resinoso cuyo análi-  
sis es el siguiente: N, 10,3 %, 0,02 meq de amina total/g.

20 EJEMPLO 2

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1, se hacen reac-  
cionar 1980 g (1 mol) de una polioxipropileno poliamina con un  
peso molecular de 2000 aproximadamente y conteniendo 1,01 meq  
de amina primaria/g, vendida bajo el nombre comercial de  
25 "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000", con 180 g (3,0 moles) de urea, agitando  
la mezcla bajo una capa de nitrógeno durante 2 horas a 130-  
134°C. Se añaden a lo largo de un periodo de 3 horas, a una  
temperatura de unos 132°C, 990 g (0,5 moles) adicionales de  
"JEFFAMINE<sup>®</sup> D-2000". La mezcla de reacción se mantiene a  
30 134°C durante otros 70 minutos, durante los cuales la mezcla

1 se agita fuertemente para lavar continuamente el sublimado  
sobre la superficie superior de la vasija de reacción. El  
producto de reacción crudo se destila después a 130°C/1,4 mm  
5 Hg para obtener un residuo viscoso que por análisis da:  
N, 2,54 %; 0,01 meq de amina total/g.

EJEMPLO 3

Utilizando el procedimiento y el aparato del Ejemplo 1,  
se prepara un tri(ureido) por reacción en mezcla y 2169 g  
(4,5 moles) de una triamina con un peso molecular de 400 y  
10 6,23 miliequivalentes de amina primaria/g y 810 g (13,5 mo-  
les) de urea, a una temperatura de unos 134°C. Cuando cesa  
el desprendimiento de amoníaco, el producto de reacción cru-  
do se destila a 140°C/1 mm Hg para dar un producto resinoso  
que por análisis da: N, 13,57 %; 0,17 miliequivalentes de  
15 amina total/g.

Los tres ejemplos siguientes (4-6) muestran la prepara-  
ción del precursor de poliéter-ureileno con grupos amino pri-  
marios terminales.

EJEMPLO 4

20 En una vasija de reacción se introducen 3618 g (9,0 mo-  
les) de una polioxipropileno poliamina con un peso molecular  
de 400 aproximadamente y un análisis de 4,98 meq de amina  
primaria/g, 5,0 meq de amina total/g, vendida bajo el nombre  
de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400" por Jefferson Chemical Co., Austin,  
25 Texas 78751, y 270 g de urea (4,5 moles). La mezcla se calien-  
ta gradualmente a 198°C y se mantiene a esa temperatura has-  
ta que cesa el desprendimiento de amoníaco. Después la mez-  
cla de reacción se destila a 130°C a una presión de 1 mm Hg.  
Se obtiene un poliéter-ureileno líquido viscoso con grupos  
30 amino primarios terminales, con un peso molecular por osmo-

1. metría de 650 y con el siguiente análisis: N, 6,6 %; 2,3 meq de amina total/g, 2,20 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 5

5 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4, se hacen reaccionar 3618 g (9,0 moles) de una polioxipropileno-  
amina vendida bajo el nombre de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400" por  
Jefferson Chemical Co., Austin, Texas 78751, con 450 g de  
urea (7,5 moles). Se obtiene un poliéter-ureileno viscoso  
con grupos amino primarios terminales, con un peso molecular  
10 por osmometría de 1720 aproximadamente y con el siguiente  
análisis: N, 6,19 %; 0,91 meq de amina total/g, 0,71 meq de  
amina primaria/g.

EJEMPLO 6

15 En una vasija de reacción, bajo atmósfera inerte, se calientan a 170°C, con intensa agitación, 402 g (1,0 moles)  
de una polioxipropileno-  
20 amina vendida bajo el nombre de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-400" por Jefferson Chemical Co., Austin, Texas 78751. Después se retira la fuente de calor y se añade a la amina, durante un periodo de 5 minutos, 66 g (0,5 miliequivalentes) de un poliisocianato obtenido por fosgenación de un condensado de anilina-formaldehído. Después la mezcla de reacción se calienta a 245-250°C y se mantiene a esa temperatura durante 15 minutos. A continuación se enfría la mezcla de reacción. El poliéter-ureileno con grupos amino primarios terminales presenta un peso molecular por osmo-  
25 metría de 560 y da el siguiente análisis: N, 7,35 %; 2,71 meq de amina primaria/g.

30 Los dos ejemplos siguientes (7-8) muestran la preparación del precursor de poliéter-tioureileno y del precursor de poliéter-ureileno-tioureileno, respectivamente.

EJEMPLO 7

1  
5  
10  
15  
A una vasija de reacción que contiene 824 g (1,89 moles) de una polioxipropilendiamina con un peso molecular de aproximadamente 436 se añaden 23 ml (0,38 moles) de disulfuro de carbono a una temperatura de 10°C. El disulfuro de carbono se agrega por debajo de la superficie del líquido contenido en la vasija de reacción, durante un periodo de 70 minutos. A lo largo de la siguiente hora, el contenido de la vasija de reacción se calienta a 25°C y después la mezcla se calienta a 100°C durante 30 minutos hasta que cesa el desprendimiento de sulfuro de hidrógeno. Después la mezcla de reacción se destila a 100°C a una presión de 1 mm Hg. El poliéter-tioureileno obtenido tiene un peso molecular por osmometría de 522 y da el siguiente análisis: N, 0,67 %; 3,38 meq de amina primaria/g.

EJEMPLO 8

20  
25  
Se prepara en tres etapas un compuesto mixto de poliéter-ureileno-tioureileno. Primero se prepara un poliéter-ureileno con grupos amino primarios terminales por reacción de 2916 g (12,0 moles ; 8,23 meq de amina primaria/g) de una polioxipropilendiamina con un peso molecular de 240 aproximadamente, vendida por Jefferson Chemical Company, Austin, Texas 78751, bajo el nombre de "JEFFAMINE<sup>®</sup> D-230", con 360 g (6,0 moles) de urea, a una temperatura de 198°C hasta que cesa el desprendimiento de amoníaco.

30  
En una segunda etapa, se llevan a una temperatura de unos 20°C 702 g (alrededor de 1,5 moles) del poliéter-ureileno preparado en la primera etapa y se añaden 46 ml (0,75 moles) de disulfuro de carbono, a lo largo de un periodo de 65 minutos. Al terminar la adición del disulfuro

1 de carbono, la temperatura de la mezcla de reacción ha ascen-  
dido a unos 95°C. Después la mezcla de reacción se calienta  
a una temperatura de unos 100°C y se mantiene a esa tempe-  
ratura durante unos 100 minutos.

5 En la etapa final, la mezcla de reacción obtenida en  
la etapa 2 se destila en un evaporador rotatorio a 0,7 mm Hg  
(temperatura del baño 100°C) para dar un compuesto mixto de  
poliéter-ureileno-tioureileno con grupos amino primarios ter-  
minales. El compuesto mixto presenta un peso molecular por  
10 osmometría de 930 y da el siguiente análisis: 1,99 meq de  
amina primaria/g.

#### EJEMPLO 9

15 En este ejemplo, se prepara una resina de urea-formal-  
dehído de acuerdo con la invención, utilizando el polioxi-  
propilén-bis(ureido) obtenido en el Ejemplo 1. En una vasija  
apropiada, se calientan a 50-60°C 516 g del producto de reac-  
ción obtenido en el Ejemplo 1. A la resina caliente se añaden  
266,4 g de una solución acuosa de formaldehído al 37 %, con  
agitación. Se obtiene una solución transparente e incolora  
20 cuyo análisis da los siguientes resultados: viscosidad  
Brookfield, 1400 cp a 25°C; pH, 8,3; 1,04 % de formaldehído  
libre.

25 El producto se mantiene durante unas 4 semanas a la  
temperatura ambiente y se analiza de nuevo. El producto alma-  
cenado da los siguientes resultados: viscosidad Brookfield,  
2200 cp a 25°C; pH, 7,6; 0,63 % de formaldehído libre.

#### EJEMPLO 10

30 En este ejemplo, se prepara una resina de urea-formal-  
dehído utilizando el polioxipropilén-ureido obtenido en el  
Ejemplo 2. En una vasija apropiada, se agitan durante 30 mi-

1 nutos 621 g del producto de reacción obtenido en el Ejem-  
plo 2 con 50,1 g de una solución acuosa de formaldehído al  
37 %. Se obtiene una solución incolora y transparente como  
el agua.

5

EJEMPLO 11

En este ejemplo, se prepara una resina de urea-formal-  
dehído utilizando el polioxipropilén-tri-ureido preparado  
en el Ejemplo 3. En una vasija apropiada se cargan 389 g  
del tri-ureido obtenido en el Ejemplo 3, 200 g de etanol y  
156,5 g de una solución acuosa de formaldehído al 37 %. La  
mezcla se agita durante la noche para obtener una solución  
amarilla transparente.

10

EJEMPLO 12

En este ejemplo se curan los precursores de urea-  
formaldehído preparados en los Ejemplos 9 y 10 para formar  
la correspondiente resina moldeada. En un molde de aluminio  
corriente se vierten las cantidades indicadas en la Tabla I  
del aducto de urea-formaldehído y 1 g de cloruro amónico  
que ha sido previamente disuelto en 3,1 g de agua. Los mol-  
des se curan a 80-90° durante 1 hora.

15

20

TABLA I

	<u>Operación</u> <u>1</u>	<u>Operación</u> <u>2</u>	<u>Operación</u> <u>3</u>
Aducto del Ejemplo 9 (partes en peso)	97	27	
Aducto del Ejemplo 10 (partes en peso)		70	97

25

Además de la preparación indicada en la Tabla I, el  
aducto de urea-formaldehído del Ejemplo 9 se utilizó para  
preparar piezas moldeadas conteniendo una carga de yeso y  
una carga de óxido de aluminio hidratado. Las piezas moldea-

30

1        das se preparan como se indica en la siguiente Tabla II.

TABLA II

	<u>Operación 1</u>	<u>Operación 2</u>
5        Aducto del Ejemplo 9 (partes en peso)	97	97
Yeso (partes en peso)	68	
Oxido de aluminio <sup>1</sup> (partes en peso)		30

1) "Hydrol" 705 vendido por Alcoa.

10        Las preparaciones curadas en molde dan productos resili-  
      sientes de espuma densa que presentan una contracción mí-  
      nima después de ser almacenados durante periodos prolongados  
      de tiempo. Las preparaciones que contienen la carga son más  
      rígidas y densas que los materiales curados que no contienen  
      la carga.

15

EJEMPLO 13

      En este ejemplo, se prepara un revestimiento de urea-  
      formaldehido y se aplica a un tejido de poliéster-algodón  
      50/50. Como material de revestimiento, se utilizan 97 g del  
      aducto de formaldehido-urea preparado en el Ejemplo 1, cata-  
20        lizado con 1 g de cloruro amónico disuelto en 3,1 g de agua.  
      El tejido se impregna con la solución de revestimiento y se  
      seca al aire a la temperatura ambiente. Después el revesti-  
      miento se cura durante 1 hora a 80-90°C. El tejido flexible  
      recubierto de resina resultante se sumerge en agua destilada  
25        durante la noche y se seca de nuevo. El revestimiento tiene  
      un aspecto liso y no presenta arrugas ni pliegues cuando se  
      dobla o se manipula de alguna otra forma.

30

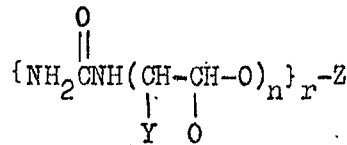
EJEMPLO 14

En este ejemplo, el aducto de urea-formaldehído preparado en el Ejemplo 3 se aplica a una placa de aluminio. El aducto se mezcla con una solución acuosa apropiada de cloruro de aluminio como catalizador. La placa recubierta se seca al aire y se cura durante 2 horas a 150°C. El revestimiento resultante es liso, no es afectado visiblemente por una inmersión de 1 hora en agua destilada y resiste a un impacto invertido de 20 libras/pulgada (3,58 kg/cm).

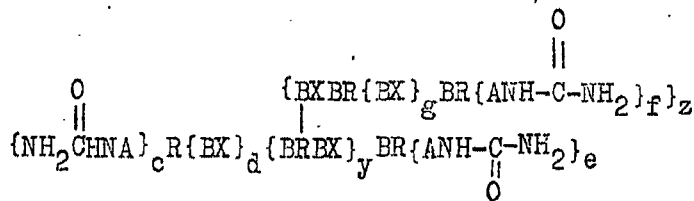
En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una resina de urea conteniendo poliéter-aldehído que consiste en condensar un aldehído y un material de polioxialquileno terminado en grupos ureido de fórmula:



donde Y es hidrógeno, metilo o etilo; Z es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma de 2 a 4 uniones éter externas; n tiene un valor de 1 a 20 aproximadamente y r es 2, 3 ó 4; o de fórmula:



donde A es un radical polioxialquileno que contiene alrededor de 1 a 17 grupos oxialquileno; B es un radical polioxialquilenamino que contiene alrededor de 1 a 17 grupos oxi-

1

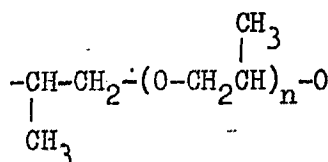
alquilenos; R es un radical hidrocarbonado de 2 a 5 átomos de carbono que forma de 2 a 4 uniones oxicarbono con A y B; X es C=O, C=S o un radical derivado de un isocianato difuncional con dos grupos  $\text{-NHC-}$ ; c y d son cada uno de ellos

5

1, 2 ó 3; siendo su suma de 1 a 4; e, f y g son cada uno de ellos 1, 2 ó 3; y tiene un valor de 0 a 5 aproximadamente y z es 0, 1 ó 2.

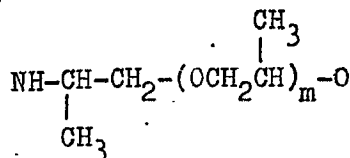
10

2. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque A responde a la fórmula:



donde n tiene un valor de 0 a 15; B responde a la fórmula:

15

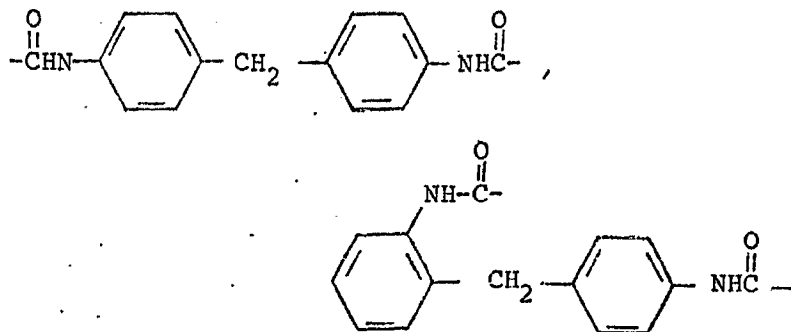


donde m tiene un valor de 0 a 15; c y d son cada uno de ellos 1 ó 2, siendo su suma 2 ó 3; e, f y g son cada uno de ellos 1 ó 2; z es 0 ó 1; y tiene un valor de 1 a 4 y X es C=O.

20

3. Un método según la Reivindicación 1, caracterizado porque X es:

25



30

1

o una mezcla de los mismos.

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el aldehído es formaldehído.

5

5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho aldehído es glicoxal, acetaldehído, acroleína, furfural o formaldehído.

10

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO DE PRODUCCION DE UNA RESINA DE UREA CONTENIENDO POLIETER-ALDEHIDO.

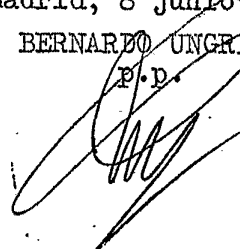
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 8 junio 1.977

BERNARDO UNGRÍA

P.D.



20

25



30