

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 NOV. 1978

ES

11

21

22

NUMERO	468140
FECHA DE PRESENTACION	22 MAR 1978

A1

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 13 198.2	25 de Marzo de 1977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G 12/40	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE GELES POLIMEROS ESTABLES		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk	República Federal Alemana	
72 INVENTOR (ES)		
Dietmar Schäpel, Kuno Wagner, Hanns Peter Müller y Manfred Dahm.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ - ACEBO		

La invención se refiere a geles polímeros blandos, semiduros ó duros, compactos ó espumados, cuya matriz de alto peso molecular está constituida de resinas de aminoplasto especiales.

5 Algunas soluciones coloides, por ejemplo, las de gelatina, fécula, jabón e hidrato de óxido de hierro, en agua, ó de caucho natural en benceno, se pueden presentar en estados que ya no son líquidos sino más bien se parecen a cuerpos sólidos. Para éste estado se grabó por GRAHAM la expresión "Gel" que se consideró como estado especial de los sistemas coloides contrario a los "Soles" líquidos. Respecto a la actual interpretación de los geles se hace referencia a la literatura del ramo de la química de los coloides, por ejemplo, "Kolloidchemie" del Prof. I. Stauff, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960.

15 La expresión Gel describe a continuación más bien la constitución física del producto final en forma de gel ó gelatinoso, que la constitución polímero-física exacta conforme a los aspectos actuales en la química de los coloides con respecto a éste estado. Aquí no se ha de excluir sin embargo que los nuevos geles, en algunos casos, posean la misma constitución homogénea que por lo general se adjudica hoy día a los geles, es decir, reticulados polímeros de resinas de aminoplasto, esponjados por agua ó alcoholes, más ó menos ramificados.

25 Los geles se pueden presentar aquí tanto como masas

compactas como también en forma de geles espumados. Como geles espumados se consideran aquellos materiales de consistencia gelatinosa que contienen aire ú otros gases como fase dispersa. Se diferencian con respecto a su estructura tanto de las espumas en el sentido químico-coloides como también de los materiales espumados. Las espumas son según, la definición, dispersiones de volúmenes de gas relativamente grandes en un volumen de líquido relativamente pequeño. Bajo materiales espumados se han de entender, según DIN 7726, sistemas de dos fases en los cuales un gas está dispersado en una matriz sólida continua; la palabra "sustancia" ha de señalar aquí el carácter de material elaborable en el material celular. Contrario a la espuma (fase homogénea líquida) y material espumado (fase homogénea sólida) se encuentra en el gel espumado la fase "homogénea" por lo tanto en un estado especial químico-coloides, el del gel.

En los geles en el sentido de la presente invención se han de diferenciar tres componentes principales: la matriz de alto peso molecular, que en forma de un reticulado polímero forma el armazón para el gel, el líquido allí alojado (denominado a continuación "agente de dispersión") y los materiales de carga ó bién aditivos disueltos y/ó dispersados y/ó suspendidos en el agente de dispersión.

Los geles de la clase arriba descrita se pueden obtener de distintos productos de partida. En forma basta se ha de diferenciar entre geles de sustancias naturales y geles

sintéticos; aquí se basan los geles de sustancias naturales por lo general en proteínas ó carbohidratos. Ejemplos típicos son, por ejemplo, los geles a base de alginatos, gelatina, pectina, agar-agar, gumen de caraya y traganta, fécula y harina de algarroba. Ejemplos de formadores de gel sintéticos son, por ejemplo, las celulosas carboximetilicas ó las poliuretán-poliúreas descritas en la publicación alemana DOS 2 347 299, que, tal y como se describe en la publicación alemana DOS 2 521 277 se pueden transformar en geles espumados.

10 Un agente de dispersión óptimo, es decir el líquido inmovilizado en el gel, es en los geles naturales por lo general el agua. Algunos de los formadores de gel sintéticos, especialmente las poliuretán-poliúreas se pueden variar en su constitución de manera que se pueden alojar tanto líquidos polares, tales como agua, alcoholes y glicoles, como también líquidos apolares, tales como bencina ó benceno.

15 Los geles a base de sustancias naturales tienen una serie de desventajas decisivas que limitan su posibilidad de empleo. Por lo general de los productos naturales solo se pueden obtener geles en forma reproducible si los productos de partida tienen un alto grado de dureza. Esto implica que solo se pueden emplear productos cualitativamente de alta calidad que en la mayoría de los casos solo se obtienen después de procedimientos de purificación industrialmente costosos. Además, las materias primas frecuentemente no están dis-

20

25

ponibles en cantidad suficiente.

Otra desventaja de los productos naturales es que son poco variables sus propiedades. Si bién los geles de las distintas clases de productos naturales tienen propiedades algo diferentes, es sin embargo difícil adaptar su cuadro de propiedades en forma óptima a las propiedades necesarias para los distintos fines de aplicación. Para ello se necesita una amplia posibilidad de variación en la constitución para que materiales tan diferentes como aromatizantes, arena, tierra, residuos vegetales y animales ó formulaciones farmacéuticamente activas se puedan incorporar ó bién ligar en forma óptima. La capacidad de recepción del gel para la sustancia a incorporar ó bién a ligar se basa esencialmente en los efectos alternos de ésta sustancia con las macromoléculas de las cuales está constituido el reticulado polímero. Por ésta razón es deseable una constitución variable de las macromoléculas. Los geles de sustancia natural están además limitados en su estabilidad a la temperatura; a temperaturas superiores a 60°C pierden generalmente su resistencia.

Como se menciona en las publicaciones alemanas DOS 2 347 299 y 2 521 277 poseen los geles de poliuretan-poliúrea ó bién los geles espumados de poliuretan-poliúrea allí descritos ésta capacidad de variación deseada.

Por otra parte tienen las materias primas, que se necesitan para la obtención de éstos geles, sin embargo una des-

ventaja decisiva. Los geles según las publicaciones alemanas DOS 2 347 299 y 2 521 277 se obtienen, como es sabido, de productos de reacción de polioles, tales como poliéteres, poliésteres, policarbonatos, etc., con cantidades en exceso de poliisocianatos haciendo reaccionar éstos prepolímeros que contienen grupos isocianato con agentes prolongadores de cadena, especialmente poliaminas ó agua.

De ésta manera es naturalmente muy difícil alojar en el gel sustancias que reaccionen con grupos isocianato; en especial se han de mencionar aquí los geles de agua (hidrogeles) industrialmente muy interesantes. Debido a la inevitable reacción entre los componentes la estabilidad al almacenamiento de las mezclas de prepolímero-agua está muy limitada. Esto puede conducir a dificultades durante la elaboración ya que, después de un tiempo relativamente corto, todo el preparado solidifica a una masa gelatinosa esponjada. El periodo de tiempo de elaboración disponible depende de distintos factores, especialmente de la reactividad de los grupos isocianato y del pH de la solución. En casos muy desfavorables se puede encontrar éste en pocos segundos, por lo que tales sistemas industrialmente ya no son elaborables.

Para muchos terrenos de aplicación de los geles es ventajoso si las soluciones ó dispersiones de los productos de partida, de los cuales se preparan los geles, tienen una viscosidad baja. De especial ventaja es ésto en la mezcla de sólidos,

tales como arena ó materiales residuales animales ó vegetales. Entonces se puede, por ejemplo, los materiales amontonar en caída libre recubrir sencillamente con el formador de gel para solidificarlos como gel. De especial interés industrial es ésto en la solidificación de arena ú otros terrenos sueltos.

Para la obtención de gëles se desean por lo tanto productos de partida que en los medios de dispersión den soluciones ó dispersiones de baja viscosidad con alta estabilidad al almacenamiento de los cuales se puedan obtener geles estables a la temperatura y que además tengan la alta adaptabilidad de la matriz de alto peso molecular al agente de dispersión seleccionado, tal y como sucede en las poliuretan-poliúreas.

Se ha descubierto que éstas exigencias se pueden cumplir cuando como productos de partida para la síntesis de la matriz de alto peso molecular se emplean por una parte aldehidos y, por otra parte, formadores de amiplasto que presenten como mínimo proporcionalmente un peso molecular superior a 200 y además de grupos en posición final, capacitados para la formación de aminoplastos agrupaciones uretano, éter, tioéter, acetal y/ó éster. Es de considerar sorprendente que de ésta manera se puedan obtener geles, ya que en la condensación de formadores de aminoplasto convencionales tales como úrea ó melamina, en fase acuosa, con formaldehido, la resina de aminoplasto se obtiene, como es sabido, en forma de una suspensión en la mayoría de los casos sedimentante.

El objeto de la invención son, por lo tanto, geles estables, compuestos de una matriz polimera de un agente de dispersión líquido allí alojado, así como en caso dado materiales de carga ó bien de adición que se caracteriza, porque la matriz polimera está constituida por un producto de policondensación de aldehidos formadores de aminoplasto, mostrando el formador de aminoplasto, en como mínimo un 30 % en peso, preferentemente en más de un 50 % en peso, con especial preferencia en más de un 70 % en peso, un peso molecular entre 200 y 10 000, preferentemente entre 350 y 6 000, con especial preferencia entre 500 y 4 000, y conteniendo como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato.

Objeto de la invención es también un procedimiento para la obtención de éstos geles que se caracteriza, porque compuestos de N-alquilol de los formadores de aminoplasto arriba definidos y aldehidos y/ó una mezcla de formadores de aminoplasto y aldehidos se policondensan en presencia de agentes de dispersión así como, en caso dado, de materiales de carga ó bien aditivos, mediante un catalizador ácido.

"Aminoplastos" son, como es sabido, resinas sintéticas que por lo general se obtienen por una reacción en dos etapas: En la primera etapa de reacción se obtienen de un aldehido (en la mayoría de los casos formaldehido) y de un formador de aminoplasto, que lleva grupos amino, imino ó amida, compuestos de N-alquilol, que en una segunda etapa (en caso dado

sin aislamiento del producto intermedio frecuentemente inestable) se pueden condensar bajo disociación de agua mediante ácidos a materiales sintéticos reticulados, de alto peso molecular. Formadores de aminoplasto conocidos son, por ejemplo, 5 úrea, tioúrea, guanidina, melamina, diaminotriazina, aminodiazinas, tales como aminopiridinas ó aminoquinazolininas, así como guanazoles y otros compuestos aminoheterocíclicos, además, uretanos, sulfonamidas, que contienen uno ó varios grupos amida de ácido sulfónico, cianamida, dicianamida y aminas aromáticas, 10 tales como anilina, toluidina, xilidina, naftilamina y fenilendiaminas.

En la obtención de los geles de la presente invención se parte por lo general de los compuestos de N-alquilol arriba mencionados; en principio, sin embargo, también es posible 15 trabajar según el procedimiento de one-shot. La reacción entre el aldehído y el formador de aminoplasto se puede efectuar tanto en medio alcalino como también en medio ácido. La temperatura de reacción, el pH y las proporciones molares entre los componentes de partida se pueden variar aquí en forma relativamente 20 alta; se pueden seleccionar por el especialista a base de un simple ensayo previo de manera que el condensado previo sea la viscosidad deseada.

Por lo general se alquilolizan los formadores de aminoplasto en la zona pH de 7 - 9, preferentemente de 7 - 8, 25 mediante adición de la cantidad de aldehído calculada. La alqui-

lización se puede efectuar a temperatura ambiente ó también a temperatura más elevada hasta 100°C, preferentemente a 60 - 80°C. El tiempo de metilización asciende en la mayoría de los casos a 5 hasta 20 minutos. Para el desarrollo del gel de la presente invención se ajusta la solución, ó bién la dispersión de los compuestos N-alquilólicos a continuación mediante adición de ácido a un pH de 0 - 6,5, preferentemente 1 - 3. Como ácidos se pueden emplear en principio todos los ácidos minerales y ácidos orgánicos, con los cuales a base de la constante del ácido es posible ajustar el pH deseado.

Al acidificar y/ó calentar reaccionan los grupos de N-alquilol del precondensado entre sí bajo disociación de agua a un reticulado de alto peso molecular.

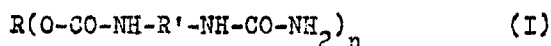
Según la presente invención se emplean con preferencia los aldehidos alifáticos ó cicloalifáticos con 1 a 8 átomos de carbono.

Tiene especial preferencia el formaldehido. Esencial según la presente invención es la selección de formador de aminoplasto. Como mínimo un 30 % en peso, preferentemente más de un 50 % en peso, con especial preferencia más de un 70 % en peso del formador de aminoplasto se deberá componer compuestos con un peso molecular entre 200 y 10.000, preferentemente 350 hasta 6.000, con especial preferencia 500 hasta 4.000 que, además de como mínimo 2 grupos en posición final, capacitados para la formación de aminoplasto, contengan como mínimo un grupo éter,

tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato.

Con preferencia se emplean, según la presente invención como formadores de aminoplasto las α,ω -bis-úreas, que además de las agrupaciones úrea en posición final contienen, además, agrupaciones uretano, éter, tioéter, acetal y/ó éster.

Ureas modificadas preferentes corresponden a la fórmula



10

donde R significa un resto n-valente, que contiene como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, ésteramida y/ó carbonato y tiene un peso molecular entre 44 y 10.000, R' significa el resto de un diisocianato y n representa un número entero entre 2 y 8, preferentemente 2 ó 3.

15

Estas α,ω -bis-úreas modificadas presentan, a pesar del pequeño número de los grupos funcionales, en medio acuoso, velocidades de condensación comparables a la de los aminoplastos conocidos. Se pueden transformar en los compuestos N-metilólicos en igual forma como la úrea.

20

Las α,ω -bis-úreas modificadas ya son conocidas. Estas se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de prepolímeros que contienen grupos NCO en posición final, de polioles y/ó compuestos conteniendo grupos carboxilo e isocianatos con amoniaco ó soluciones acuosas de amoniaco. Según la selección

25

de los productos de partida empleados se obtienen aquí α, ω -úreas modificadas, líquidas, pastosas ó sólidas.

Como componente de partida para la obtención de las α, ω -úreas entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, 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, ciclo-
5 butan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, 1-isocianato-
10 3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, patente US 3.401.190), 2,4- y 2,6-hexahidro-
15 tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, hexahidro-1,3- y/ó -1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/ó -4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias de éstos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/ó -4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trifenil-
20 metan-4,4',4''-triisocianato, polifenil-polimetilen-poliisocianato, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-sulfonil-isocianatos, según la patente US 3.454.606, aril-
25 poliisocianatos perclorados, tal y como se describen, por ejemplo,

en la publicación alemana DAS 1.157.601 (patente US 3.277.138),
poliisocianatos conteniendo grupos carbodimida, tal y como
se describen en la patente alemana 1.092.007 (patente US
3.152.162), los diisocianatos, tal y como se describen en la
5 patente US 3.492.330, los poliisocianatos que llevan grupos
alofanato, tal y como se describen en la patente británica
994.890, en la patente belga 761.626 y en la solicitud de paten-
te holandesa publicada 7.102.524, los poliisocianatos que llevan
grupos isocianurato, tal y como se describen, por ejemplo,
10 en la patente US 3.001.973, en las patentes alemanas 1.002.789,
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 ó en la patente US 3.394.164, los poli-
15 isocianatos que llevan grupos úrea acilados, según la patente
alemana 1.230.778, los poliisocianatos que llevan grupos biuret,
tal y como se describen en la patente alemana 1.101.394 (pa-
tentes US 3.124.605 y 3.201.372 así como en la patente británica
889.050), los poliisocianatos obtenidos por reacciones de
20 telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la
patente US 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos
éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes
británicas 965.474 y 1.072.956, en la patente US 3.567.763
y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción
25 de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la

patente alemana 1.072.385 y los poliisocianatos que contienen restos de ácido graso polímero según la patente US 3.455.883.

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 ó 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 éstos isómeros ("TDI"), polifenilpolimetileno-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 isocianato, grupos úrea ó grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Otros componentes de partida a emplear para la obtención de las α, ω -úreas son los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, así como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato, con un peso molecular, por regla general de 78 a 10.000. Entre éstos se entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol ó grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxí-

licos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular 100 a 10.000, preferentemente 200 a 6.000 son por ejemplo, los 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 ó los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores ó sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/ó heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos por ejemplo, por átomos de halógeno y/ó estar insaturados.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenilmetilmetano, hexandiol y formaldehído. También por

polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poli-acetales adecuados según la presente invención.

5 Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/ó hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico ó fosgeno.

10 Entre las poliesteramidas y poliamidas se encuentran, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados ó insaturados, ó bién de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

15 También se pueden emplear, según la presente invención, los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano ó úrea, 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 ó también con resinas de úrea-formaldehído.

20 Como ejemplo de ellos sean mencionados: Acido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimetílico,

25

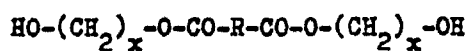
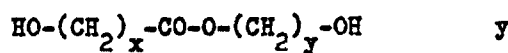
anhidrido ftálico, anhidrido tetrahidroftálico, anhidrido hexahidroftálico; anhidrido endometilen-tetrahidroftálico, anhidrido glutárico, ácido maléico, anhidrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros ó trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar también proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados por poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona ó ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquellos de clase en sí conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico,

óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico ó epí-
clorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3
ó por adición de éstos epóxidos, en caso dado en mezcla ó
consecutivamente a compuestos de iniciación con átomos de hidró-
5 geno reactivos, tales como alcoholes ó aminas, por ejemplo,
agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetil-
olpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco,
etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también
entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como
10 se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS
1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia
aquellos poliéteres que llevan principalmente (hasta un 90 %
en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poli-
éter) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los
15 poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se
obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acril-
nitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.304.273,
3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que
los polibutadienos que llevan grupos OH.

20 De entre los poliéteres sean mencionados especial-
mente los productos de condensación de tiodiglicol consigo
mismo y/ó con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formalde-
hido, ácidos aminocarboxílicos ó aminoalcoholes. Según los co-
componentes se trata aquí en los productos de politioéteres
25 mixtos, ésteres de poliéter, amidas de éster de politioéter.

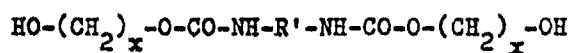
Dioles de bajo peso molecular adecuados son, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, 1,4-fenilen-bis-(β -hidroxietiléter), ésterdioles de fórmulas generales



10

donde R significa un resto alquileno ó bién arileno con 1 - 10, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono, x representa 2 - 6 é y representa 3 - 5, por ejemplo, éster del ácido δ -hidroxibutil- ϵ -hidroxicapróico, éster del ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, adipato de bis-(β -hidroxietilo) y tereftalato de bis-(β -hidroxietilo); así como los dioluretanos de fórmula general

15



20

donde R' significa un resto alquileno, cicloalquileno ó arileno con 2 - 15, preferentemente 2 - 6 átomos de carbono y x representa un número entre 2 y 6, por ejemplo, 1,6-hexametilen-bis-(β -hidroxietiluretano) ó 4,4'-difenilmetan-bis-(δ -hidroxibutiluretano).

25

Representantes de éstos compuestos a emplear simultaneamente, según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

10 Naturalmente se pueden emplear mezclas de los compuestos arriba mencionados que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular de 78 - 10 000, por ejemplo, mezclas de poliéteres y poliésteres.

15 Según la presente invención se pueden emplear sin embargo también compuestos polihidroxílicos en los cuales están contenidos productos de poliadición ó bien policondensados de alto peso molecular en forma finamente dispersa ó disuelta. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen
20 si las reacciones de poliadición (por ejemplo, las reacciones entre poliisocianatos y compuestos amino funcionales) ó bien las reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/ó aminas) se desarrollan directamente in situ en los compuestos arriba mencionados que llevan grupos
25 hidroxilo. Tales procedimientos se describen, por ejemplo,

en las publicaciones alemanas DAS 1.168.075 y 1.260.142, así como en las publicaciones alemanas DOS 2.324.134, 2.423.984, 2.512.385, 2.513.815, 2.550.796, 2.550.797, 2.550.833 y 2.550.862. Pero también es posible mezclar según la patente
5 US 3.869.413 ó bien la publicación alemana DOS 2.550.860 una dispersión polímera acuosa terminada con un compuesto poli-hidroxiílico y a continuación retirar el agua de la mezcla.

En caso dado se pueden emplear simultáneamente en la obtención de las α, ω -bis-úrea compuestos catiónicos
10 ó aniónicos ó bien capacitados para la formación de sal, tal y como son usuales para la obtención de latices de poliuretano iónicos. Tales compuestos se describen, por ejemplo, por D. Dieterich y H. Reiff en Z. Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), pag. 85 - 106 (Nr. 419) ó en la publicación
15 alemana DOS 2.550.797.

Los poliisocianatos y polioles se hacen reaccionar entre sí, por lo general, en una proporción de equivalencia NCO/OH de 10:1 hasta 1,1:1, preferentemente de 7:1 hasta 1,3:1, con especial preferencia unos 2:1.

20 La reacción de los prepolímeros de NCO con amoniaco se puede efectuar bien en fase homogénea, pero sin embargo también es posible efectuar la reacción como reacción entre superficies límite, obteniéndose dispersiones de la α, ω -úrea en el agente de dispersión empleado. El primero de los casos
25 estará dado, por ejemplo, cuando prepolímeros de poliéteres

con un alto contenido en óxido etilénico se hacen reaccionar en solución acuosa con amoniaco acuoso; el segundo de los casos se presentará, por ejemplo, cuando prepolímeros de poliéteres hidrófobos se hacen reaccionar en dispersión acuosa con amoniaco acuoso. Las soluciones ó bien dispersiones obtenidas se pueden emplear en igual forma como los materiales de partida para la obtención de los geles de aminoplasto de la presente invención como las mismas α, ω -bis-úreas puras.

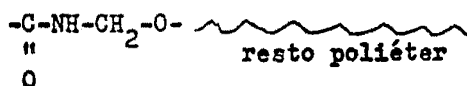
Otra vía de síntesis para la obtención de α, ω -úrea es la reacción de poliéteres que llevan grupos amino en posición final con úrea en fusión. Aminopoliéteres adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación alemana DOS 2.546.2.546.536.

Además de las α, ω -bis-úreas, preferentes según la presente invención, entran también otros formadores de aminoplasto en consideración para la obtención de geles, siempre y cuando presenten un peso molecular superior a 200 y contengan como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato. Ejemplos de tales compuestos son los α, ω -bis-uretano, tal y como se pueden obtener por reacción de los compuestos polihidroxi arriba mencionados con úrea en fusión, α, ω -bis-amidas de ácido, α, ω -biuret, tal y como se obtienen, por ejemplo, por condensación en fusión de las α, ω -bisúreas con úrea, así como los bisantranilatos, tal y como se obtienen, por ejemplo, por reacción de los polioles

glicol, dietilenglicol etc., así como acetaldehído ó cloral como reactantes para los formadores de aminoplasto mencionados. Tiene especial preferencia el formaldehído acuoso.

5 Según una variante especial del procedimiento de la presente invención se emplean como formadores de aminoplasto los productos de reacción de alcoximetilisocianatos (preferentemente metoximetilisocianato) con los compuestos polihidroxílicos ó bién aminopoliéstericos arriba descritos, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente alemana 10 1.241.104 (US 3.415.768) ó en la publicación alemana 1.619.235 (US 3.474.061). Tales N-alcoximetil-uretanos ó bién -úreas se pueden transformar directamente por acidificación en la resina de aminoplasto.

15 Otra variante de obtención especial para los geles de la presente invención consiste en hacer reaccionar los formadores de aminoplasto arriba descritos, ó también los formadores de aminoplasto convencionales, tales como úrea ó melamina, con formaldehído y uno de los polioles arriba descritos, preferentemente un poliésterpoliol. Se forman así polímeros 20 que muestran unidades estructurales O-N-acetal repetidas, preferentemente aquellas de fórmula



Sí bien los compuestos hasta ahora mencionados ó bien sus derivados N-alquilólicos son productos de partida preferentes para la formación de aminoplastos, sin embargo en algunos casos es conveniente combinar éstos materiales preferentes también con otros compuestos que sean capaces para la condensación de formaldehído. De ésta manera se logra, en forma dirigida, variar ventajosamente la proporción C/O/N de los aminoplastos y con ello las propiedades físicas de los geles, tales como dureza, tenacidad, esponjabilidad, capacidad de retención de agua, capacidad de recepción de agua, así como su eficacia bactericida y fungicida conforme al empleo deseado.

Los compuestos de nitrógeno capacitados para la formación de aminoplastos, descritos a continuación, se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención simultáneamente en una cantidad de un 0 - 70, preferentemente un 0 - 50, con especial preferencia un 0 - 30 % en peso, referido a la cantidad total de los formadores de aminoplasto.

Sean mencionados, por ejemplo, los compuestos que se pueden sintetizar rápida y fácilmente por condensación mixta: poliuretano, úrea y poliúreas con grupos finales NH_2 , poliamidas y poli-(β -alanina) con pesos moleculares hasta 2000, N-metilolmetiléter de policaprolactama, politiolactamas, polipéptidos de ácidos N-carboxi- α -aminocarboxílicos, poliamidas de bajo peso molecular de ácidos dicarboxílicos alifáticos y diaminas, poliamidas de componentes cicloalifáticos

y componentes aromáticos, poliamidas ó bien S ó N como hetero-
átomos, poliesteramidas, condensados mixtos que además de gru-
pos amida contengan grupos éster, uretano ó úrea, mono- y poli-
5 amidas etoxiladas y propoxiladas, polihidrazidas y poliamino-
triazoles, polisulfonamidas, condensados mixtos de fenol-
formaldehido con úrea, fenoplastos dispersables en agua, láti-
ces conteniendo grupos amida de dispersiones de poliuretano
aniónicas ó bien catiónicas, melamina y diciandiamida, conden-
sados de anilina-formaldehido de bajo peso molecular, amidas
10 de ácido sulfónico, mono- y dinitrilos, acrilonitrilo, urotro-
pina, hexahidrotriazinas de aminas primarias y formaldehido,
base de Schiff y cetiminas ó policetiminas, tales como por
ejemplo, de un mol de hexametilendiamina y 2 moles de ciclo-
hexanona, los productos de poliadición y los productos de poli-
15 condensación de la melamina y otros aminoheterociclos con al-
dehidos y alcoholes (por ejemplo, penta- y hexametilolmelamin-
metiléter), los productos de poliadición y de policondensación
de nitrilos con aldehidos, los productos de reacción de ácido
fosfórico y ácido fosfínico con compuestos carbonilo. También
20 puede ser interesante la incorporación en una proporción de
0,5 hasta 20 % de compuestos de estilbeno con agrupaciones
tendientes a la formación de N-metilol y otros agentes de blan-
queo, por ejemplo aquellos que tienen en su molécula un grupo
sulfonamido insustituído. Sean también mencionados la 1,3,5-
25 tri-(4'-sulfamil-fenilamino)-triazina, melamin-mono-metilen-

acrilamida, los compuestos ureido y tioureido con un grupo vinilo, en caso dado sustituido y grupo metilol alquilado (patente alemana 1.018.413), N-cicloalquil-N'-dialquilúreas, alquilenéteres de la amida del ácido salicílico, bencenosulfonamida, los productos de reacción del metoximetilisocianato con mono-, di- y poliaminas, carbaminilamidas según la patente alemana 943.329, N-dicarboxilmonouréidos, ésteres de α -olefin-N-dicarboxilmonouréidos según la patente alemana 1.005.057, los productos de adición ó bien de condensación de compuestos de carbonilo y ésteres de ácido hidrazincarboxílico, 2-hidrazino-4,6-bis-diethylamino-1,3,5-triazina, monometoxidirodanotriazina, etilaminodirodanotriazina, hidrazidas de ácido sustituidos de isopropilhidrazina y ácido esteárico, 2-aminotiazol, 2-aminotiazol, dicloromaleinimida, los productos de reacción de 1 mol de metoximetilisocianato y 1/2 mol de trimetilolamino-metano, los productos de adición ó bien de condensación de cloruro del ácido N-carbonilsulfonamínico con amoniaco, aminas primarias, además hidrazida del ácido maléico, dietil'éster de ácido hidrazodicarboxílico, hidrazodicarbonamida, polihidrazodicarboxilámidas, hidroxietiluretano, fenilhidrazina, bisbiguanidinas, aminoguanidina, disodioetilenbisditiocarbamatos, amidas del ácido fosfórico y ácido fosforoso, acil-amino-guanidina, benzoildiciandiamida, 5-amino-1,2,4-triazoles 1,3-disustituidas según la patente alemana 1.241.835 y monoamidas del ácido maléico. Además, las poliúreas, tal y como se obtienen

por reacción de amoníaco y monoaminas sobre el éster isocianatoarílico de los ácidos fosfóricos, tiofosfóricos, fosfónicos, tiofosfónicos, según la patente alemana 1.129.149; las mezclas de 1,3-dimetilol-5-alkil-hexahidro-1,3,5-triazona-(2) y metilolúreas según la patente alemana 1.133.386, los productos de condensación de diciandiamida y nitrilos tales como 2,6-diamino-4-fenil-1,3,5-triazina (=benzguanamina), isobutilidén-diúrea, α -cloroisobutilidén-diúrea (N-metansulfonil)-amida del ácido metacrilamido-bencenosulfónico, dimetilol-glioxalmonoureina, ditióreas, tal y como se obtiene por reacción de amoníaco ó aminas primarias con los isotiocianatos según la patente alemana 1.241.440; además los isoureaéteres y derivados de isobiuretéteres (patente alemana 1.240.844), úreas alifáticas sustituidas por ciano, tal y como se obtienen por reacción de amoníaco con isotiocianatos alifáticos sustituidos por ciano según la patente alemana 1.121.606; los condensados mixtos de bajo peso molecular de melamina, úrea, diciandiamida y tióúrea, las poliureidopoliamidas metiloladas, tal y como se pueden obtener según la patente alemana 1.034.857 de ϵ -caprolactama, dietilentriamina y ulterior condensación de úrea y adición de formaldehído. Sean también mencionadas las resinas de aminoplastos de diciandiamida, formaldehído y ácido fórmico según la patente alemana 1.040.236, los productos de condensación de aminas primarias, epiclorohidrina y úrea, los productos de condensación que se pueden obtener

por reacción de fenoles sulfometilados y mono-, di- ó trimetilolúrea ó compuestos metilólicos de amidas de ácido, los productos de oxetilación de dietilentriamina, los condensados de hexametilolmelamina hidrosolubles y sus productos de reacción con epíclorohidrina, los condensados mixtos de úrea-fenol de bajo peso molecular, N,N'-dimetilolurona, metilen-bis-metilolurona-metiléter, los condensados de melamina y los condensados mixtos de melamina; los productos de condensación de óxido trimetilolfosfínico y metilolmelamina, los condensados mixtos de melamina, formaldehído y poliaminas, tal y como se pueden obtener según la patente alemana 1.059.659, los condensados mixtos que contienen grupos metilol de 1 mol de benzoguanadina, 3 moles de melamina y 5 moles de formaldehído, los condensados mixtos de dicianidamida y los ácidos naftalín-sulfónicos condensados con formaldehído, los productos de condensación hidrosolubles de tri- y tetrametilolmelamina, que en caso dado pueden estar modificados con otros compuestos capacitados para la formación de aminoplastos; además, los condensados mixtos que contienen grupos metilol de melamina, úrea, guanidina, dicianidamida, formaldehído y malonato de dietilo, los productos de condensación resinosos hidrosolubles de 1 mol de úrea y 1 a 2 moles de ácido acrílico ó ácido metacrílico, alquilendimelaminas, tal y como se obtienen por reacción de dicianidamida con cianaminonitrilos en presencia de KOH; los productos de condensación de mono- y dimetilolúrea ó tioúrea

con glioxal, los carbamidometiloléteres modificados según la patente alemana 1.017.787, por ejemplo, aquellos de úrea, melamina, butanol y ácido metacrílico, los productos de reacción de los productos de condensación de formaldehído de compuestos del grupo aminotriazínico ó del grupo úrea, que tienen grupos N-metilólicos libres, con nitrilos ó amidas de ácidos insaturados polimerizables ó copolimerizables que se pueden obtener según la patente alemana 1.005.270. Las *viniloxi-*alquilmelaminas que contienen grupos metilol, los compuestos metilol de los productos de reacción de diisocianatos con 1 mol de etilendiamina y 1 mol de amoníaco ó aminas primarias, metacrilamido- y acrilamido-metilolmetiléteres, los compuestos de metilol de los derivados de N-vinilo, las úreas cíclicas N,N'-alquiladas, tal como la N-vinil-N,N'-etilenúrea, los compuestos metilólicos de amidas del ácido fosfórico y tiosfosfórico, los compuestos metilólicos de biguanidas, los productos de adición conteniendo grupos metilol de ésteres de ácido carbamínico y glioxal, las hidrazidas de ácido mercapto-graso conteniendo grupos metilol de ésteres de metilo de ácido tiodiglicólico e hidrazina. Además, 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-metilólicos de los derivados de biuret ó de los derivados de biuret N-alquilados. Sean también mencionadas la bencenosulfoalilamida, metano-

sulfoalilamida, dimetilaminosulfoalilamida, los compuestos metilólicos de hidantoina y derivados, los compuestos metilólicos de la amida del ácido salicílico, tal como la n-amilamida del ácido 5-cloro-2-oxi-benceno-1-carboxílico, las amidas del ácido diclorofenoxiacético, el ácido 2-amino-4-(etiltio)-butírico, ácido 2-amino-4-metoxibutírico, ácido 2-amino-4-(metilsulfonyl)-butírico, que son eficaces contra hongos, virus, bacterias y otros organismos parasitarios y que primeramente se pueden fijar los productos del procedimiento por condensación de formaldehído. También entran en consideración los compuestos metilólicos de los productos de condensación de bajo peso molecular de lactim-O-alkiléteres típicos, tales como butirolactiméter, valerolactiméter, caprolactiméter con hidrazinas monoaciladas ó bien úrea, tioúrea, bishidrazidas y semicarbazidas.

Otros co-componentes capacitados para la formación de aminoplastos, adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, los compuestos de N-formilo poli-funcionales ó los compuestos acetilo, tales como por ejemplo, aquellos de hidrazina, N-metilhidrazina, N,N'-dimetil- y dietilhidrazina, etilendiamina, trimetilendiamina, 1,2-diaminopropilendiamina, tetrametilendiamina, N-metilpropilendiamina-(1,3), pentametilendiamina, trimetilhexametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, undecametilendiamina, diaminometilciclobutano, 1,4-diaminociclohexano, 1,4-diamino-diciclo-

hexilmetano, 1-metil-2,4-diamino-ciclohexano, 1-metil-2,6-diamino-ciclohexano, m-xililendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, p-amino-bencilamina, 3-cloro-4-aminobencilamina, hexahidrobencidina, 2,6-dicloro-1,4-diaminobenceno, p-fenilendiamina, toluilendiamina-(2,4), 1,3,5-triisopropilfenilendiamina-(2,4), 1,3,5-trimetil-fenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,4), 1-metil-3,5-dietilfenilendiamina-(2,6), 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifeniléter.

10 En la obtención de los geles de aminoplastos de la presente invención ha demostrado ser especialmente valioso el empleo simultáneo de un 0,5 - 30 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida formadores de aminoplasto, de interruptores de cadena hasta ahora no conocidos.

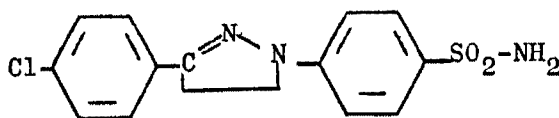
15 Sean aquí mencionados especialmente las lactamas, tales como ϵ -caprolactama, valerolactama, butirolactama y las correspondientes tiolactamas. El empleo de éstos interruptores de cadena en mezcla con los compuestos de nitrógeno de mayor funcionalidad permite en forma sencilla una graduación dirigida de la viscosidad de los productos del procedimiento.

20 En una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se emplean simultáneamente, en cantidades de un 0,5 - 20 % en peso, preferentemente un 2 - 14 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de
25 partida formadores de aminoplasto, de aquellos compuestos que

además de grupos capacitados para la formación de aminoplastos llevan también grupos (por ejemplo, cromóforos) que le imprimen a los productos de partida las propiedades de colorantes y/o blanqueadores. Mediante la incorporación de tales compuestos se facilita la obtención de geles de aminoplastos coloreados ó bién extraordinariamente estables al color.

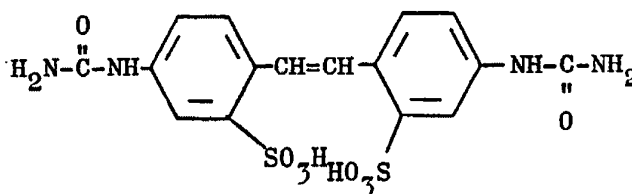
Ejemplos de tales compuestos son, por ejemplo, los blanqueadores de la constitución

10



6

15



20

Además de los compuestos preferentes para la formación de aminoplastos se pueden emplear simultáneamente para la modificación en caso dado también sustancias capacitadas para la formación de fenoplastos, 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 aminoplastos, sin que por ello baje la velocidad de condensación.

25

Sustancias capacitadas para la formación de feno-

plasto preferentes son: fenol, bisfenol, resoles de fenol ó bisfenol y formaldehído, los productos de condensación de fenol y ciclohexanona, ácido fenolsulfónicos, ácidos naftalinsulfónicos, etc.

5

La obtención de los geles de aminoplasto es sencilla y se puede realizar en distintas formas. Así es posible disolver el formador de aminoplasto en el agente de dispersión a inmovilizar, mezclar entonces en caso dado aditivos y después, mediante adición de ácidos ó de componentes de reacción ácida desarrollar el gel. También es posible reunir todos los componentes, es decir, los compuestos N-alquilólicos de los formadores de aminoplasto, la sustancia a inmovilizar, los aditivos y el catalizador de endurecimiento en una sola tanda. Los procedimientos de obtención se pueden realizar aquí tanto en forma discontinua como también continua.

10

15

20

25

Mediante una mezcla intensa de los componentes de partida se facilita la formación de gel y se mejora la calidad de los geles. La mezcla se puede realizar, en el caso más sencillo, en una zona de turbulencia incrementada, tal y como se provoca por un dispositivo agitador mecánico usual. Mejores resultados se obtienen al emplear grupos mezcladores de giro rápido, por ejemplo, máquinas homogenizadoras giroscópicas ó cámaras mezcladoras con mecanismo agitador de las conocidas máquinas para la espumación de poliuretano conocidas en el mercado. Una mezcla intensa se puede lograr también mediante

el empleo de aquellos dispositivos mezcladores en las máquinas de espumado de poliuretano donde la mezcla se efectua por inyección en contracorriente.

5 Durante la obtención de los geles también es posible
batir aire en los componentes de reacción. Se forman así
geles espumados que con respecto a los geles compactos presen-
tan un peso específico más bajo. Su peso específico depende
de la cantidad del aire batido y de su aprovechamiento, es decir,
de una velocidad de reticulación correctamente adaptada a la
10 cantidad de agente de propulsión. Por lo general se pueden
introducir por batido hasta 40 volumen-%, preferentemente
hasta 20 volumen-% de aire.

 Geles en forma de espuma se pueden obtener también
si la mezcla de reacción, antes de la formación del gel, se
15 expone a un vacío. Otra posibilidad para la obtención de geles
espumados consiste en la adición de agentes de propulsión
vacilmente volátiles, tales como fluortriclorometano.

 En la formación de los geles de aminoplasto se
puede variar ampliamente la cantidad de agente de dispersión
20 empleada y no es crítica. Referido a la masa total del gel
puede ascender el peso del agente de dispersión hasta un
90 %. Mediante la proporción cuantitativa entre los polímeros
y el agente de dispersión se influncian sin embargo grande-
mente las propiedades de los geles obtenidos. Por lo general
25 resultan los geles de aminoplasto más estables y duras según

se aumenta la proporción en polímero y más blandos y menos sólidos en su estructura según baja el contenido de polímero hasta un límite de aproximadamente un 10 % en peso. Preferentemente contienen los geles 20 hasta 90 % en peso, referido a la masa de gel total, de agente de dispersión.

Como agente de dispersión para los geles entran en consideración, según la hidrofilia ó bien hidrofobia de los componentes de partida tanto sustancias hidrófilas como también hidrófobas.

Ejemplo de la primera clase de sustancia son agua, alcoholes (ciclo)-alifáticos, en caso dado ramificados, con 1 - 8 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, etilenglicol, butanol, glicerina, dietilenglicol ó trimetilolpropano, DMF, N-metilpirrolidona, caprolactama ó mezclas de éstos compuestos. Ejemplos de éstas últimas son bencina y benceno.

Es especialmente sorprendente que los geles de la presente invención sean extraordinariamente estables. Tampoco después de un largo almacenamiento se presenta una visible separación de fases, lo que se apreciaría por ejemplo, por un enturbiamiento del material. El agente de dispersión está muy fijamente ligado al gel.

La velocidad de la formación del gel, depende de distintos parámetros. Especialmente importante son aquí la clase y cantidad de los catalizadores agregados para la conden-

sación de los compuestos N-alquilólicos. Normalmente se encuentra el tiempo de reacción entre 0,5 y 2 minutos. Mediante elevación de la temperatura, preferentemente a 60 - 80°C se puede acortar considerablemente a tiempos hasta 1 segundo y menos. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido nítrico ó ácidos carboxílicos ó bien sulfónicos orgánicos, tales como por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido p-toluenosulfónico ó ácido perfluormetansulfónico. Por lo general se emplea para la formación de gel un 0,1 - 5 % en peso de ácido, preferentemente ácido fosfórico referido a la totalidad de la mezcla de reacción.

En la obtención de los geles de aminoplasto se pueden agregar también en cantidad considerable (hasta un 50 % en peso) de los materiales de carga más distintos, tales como silicatos, los distintos tipos de ácido silícico, soles de sílice, óxido de aluminio, óxidos de estaño, trióxido de antimonio, dióxido de titanio, grafita y carbón grafitado, hollín, carbón de retorta, polimetilénúreas pulverulentas, arena volátil, distintas clases de cementos pulverulentos, los pigmentos de colorante inorgánicos y orgánicos más distintos, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro, cromato de plomo, óxido de plomo, minio, talocianinas de cobre y otros.

Como materiales de carga se pueden emplear también fibras cortas ó largas de materiales naturales ó sintéticos,

tales como harina de celulosa. En la preparación de los geles de aminoplasto también es posible agregar jabones, agentes tensio-activos, nutrientes vegetales, aromatizantes, sales, abonos ó soluciones acuosas de otros polímeros naturales ó sintéticos.

5

Los geles obtenidos se pueden emplear para las más distintas finalidades. Así, debido a su alta plasticidad, se pueden utilizar como elementos de tapicería ó piezas contra impactos, los geles de agua como sustratos para hidrocultivos. Además son excelentes aglutinantes para materiales de carga, sólidos y fibrosos. Los hidrogeles son, por ejemplo, excelentes materiales aislantes contra la inflamación y con su ayuda se logra fácilmente solidificar terrenos arenosos y sueltos.

10

Una finalidad de aplicación preferente es como portadores de aromas tal y como se pueden obtener por el empleo simultaneo de aromatizantes en la formación del gel (en analogía al modo de trabajo de la publicación alemana DOS 2.544.777).

15

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención. Siempre que no se indique otra cosa se entenderán las indicaciones numerales como partes en peso ó bien porcentos en peso.

20

Ejemplo 1a) Obtención de un poliéter con grupos úrea en posición final

5 620 partes en peso de polietilenglicol del peso molecular 1550 y 0,8 partes en peso de ácido para-toluenosulfónico se mezclan y a 100°C y una presión de 12 bar se deshidratan durante 30 minutos. A la solución clara formada se le agregan de una sola vez a 70 - 80°C 134,4 partes en peso de 1,6-diisocianatohexano. La mezcla de reacción se agita entonces bajo nitrógeno durante 2 horas a 100°C.

10 Después de enfriar a 50°C se gotea la mezcla, que muestra un contenido en isocianato de un 4,05 %, en 767 partes en peso de una solución acuosa de amoníaco al 1,67 %. Se obtiene una solución acuosa al 50 % de un polietilenglicol con grupos úrea en posición final. La viscosidad de la solución asciende a 25°C a 360 mPas. Durante el almacenamiento a temperatura ambiente pasa la solución a un estado gelatinoso reversible.

15

b) Procedimiento de la presente invención

20 100 partes en peso de la solución descrita bajo a) se calientan a 60°C y se mezcla con 5,2 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehído. Bajo agitación mecánica (velocidad de agitación 1200 revoluciones/minuto) se le

agregan a la mezcla de reacción 6 cc de ácido fosfórico al 85 %.
Se forma espontáneamente un cuerpo gelatinoso duro-elástico.

Ejemplo 2

5

Una mezcla de 100 partes en peso de la solución descrita en el ejemplo 1 a) y 100 partes en peso de agua se calienta a 60°C y se mezcla con 5,2 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehído. A la mezcla de reacción se le agregan bajo agitación 6 cc de ácido fosfórico al 85 %. Después de 20 minutos comienza la formación del gel. Después de otros 40 minutos se obtiene un cuerpo gelatinoso que ha endurecido después de 12 horas. El gel es blando-elástico.

15

Ejemplo 3

94 partes en peso de la solución descrita en el ejemplo 1 a) se mezclan con 6 cc de ácido fosfórico acuoso al 85 %. A ésta mezcla se le agrega bajo agitación una solución de 15 partes en peso de úrea y 24,3 partes en peso de solución acuosa al 37 % de formaldehído. La mezcla de reacción se calienta a 60°C. Después de 5 minutos se obtiene un gel blanco-lechoso, libre de pegajosidad.

20

Ejemplo 4

188 partes en peso de la solución descrita en el ejemplo 1 a) se mezclan con 12 cc de ácido fosfórico al 85 %.

- 5 Después se agregan 8,1 partes en peso de solución acuosa al 37 % de formaldehído y 20 partes en peso de monofluortriclorometano. La mezcla de reacción se agita intensamente durante 30 segundos. Después de 2 minutos, a partir del comienzo de la mezcla, se inicia la formación de gel bajo espumación que ha terminado
- 10 después de otros 3 minutos. La masa de reacción se ha espumado en un 40 % de su volumen inicial.

Ejemplo 5

- 15 a) Obtención de un poliéter con grupos N-metilol-úrea en posición final

- 396,6 partes en peso de 1,6-diisocianatohexano se mezclan con 0,15 cc de para-toluensulfonato de metilo y se
- 20 calienta a 120°C. Después se gotean 194 partes en peso de tetraetilenglicol de manera que la temperatura de la mezcla de reacción no sobrepase los 120°. Después se enfría el prepolímero. Este tiene un contenido en isocianato de un 17,7 %.

- El prepolímero se diluye ahora con 600 partes en
- 25 peso de dimetilformamida y se gotea en 443 partes en peso

de una solución acuosa al 9,25 % de amoníaco. A continuación se mezclan 21 partes en peso de una solución acuosa al 37 % de formaldehído. Se obtiene una solución al 36 % del tetra-
5 etilenglicol con grupos N-metilolúrea en posición final en mezcla de dimetilformamida/agua. La solución tiene un pH de 7,0. Durante el almacenamiento a la temperatura ambiente la solución pasa a un estado pastoso.

b) Procedimiento según la presente invención

10

100 partes en peso de la solución arriba descrita se calientan a 80°C y bajo agitación se agregan rápidamente 15 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehído y 6 cc de ácido fosfórico acuoso al 28 %. Ya después de
15 2 segundos de agitación se forma un cuerpo gelatinoso turbio-lechoso, que presenta propiedades duro-elásticas.

Ejemplo 6

20

a) Obtención de un poliéter con grupos úrea en posición final

336 partes en peso de 1,6-diisocianatoheptano se calientan bajo nitrógeno a 150°C. Después se gotea bajo agitación una solución de 0,2 partes en peso de ácido para-tolueno-
25 sulfónico en 370 partes en peso de octa-etilenglicol. Después

de enfriar, se disuelve el prepolímero, que muestra un contenido en isocianato de un 11,6 % , en 185 partes en peso de dimetilformamida. Esta solución se gotea en 650 partes en peso de una solución acuosa al 5,5 % de amoníaco. Se obtiene una solución al 50 % del octaetilenglicol modificados con grupos úrea en posición final en una mezcla de dimetilformamida/agua. A temperatura ambiente la solución se pasa a un estado pastoso.

b) Procedimiento según la presente invención

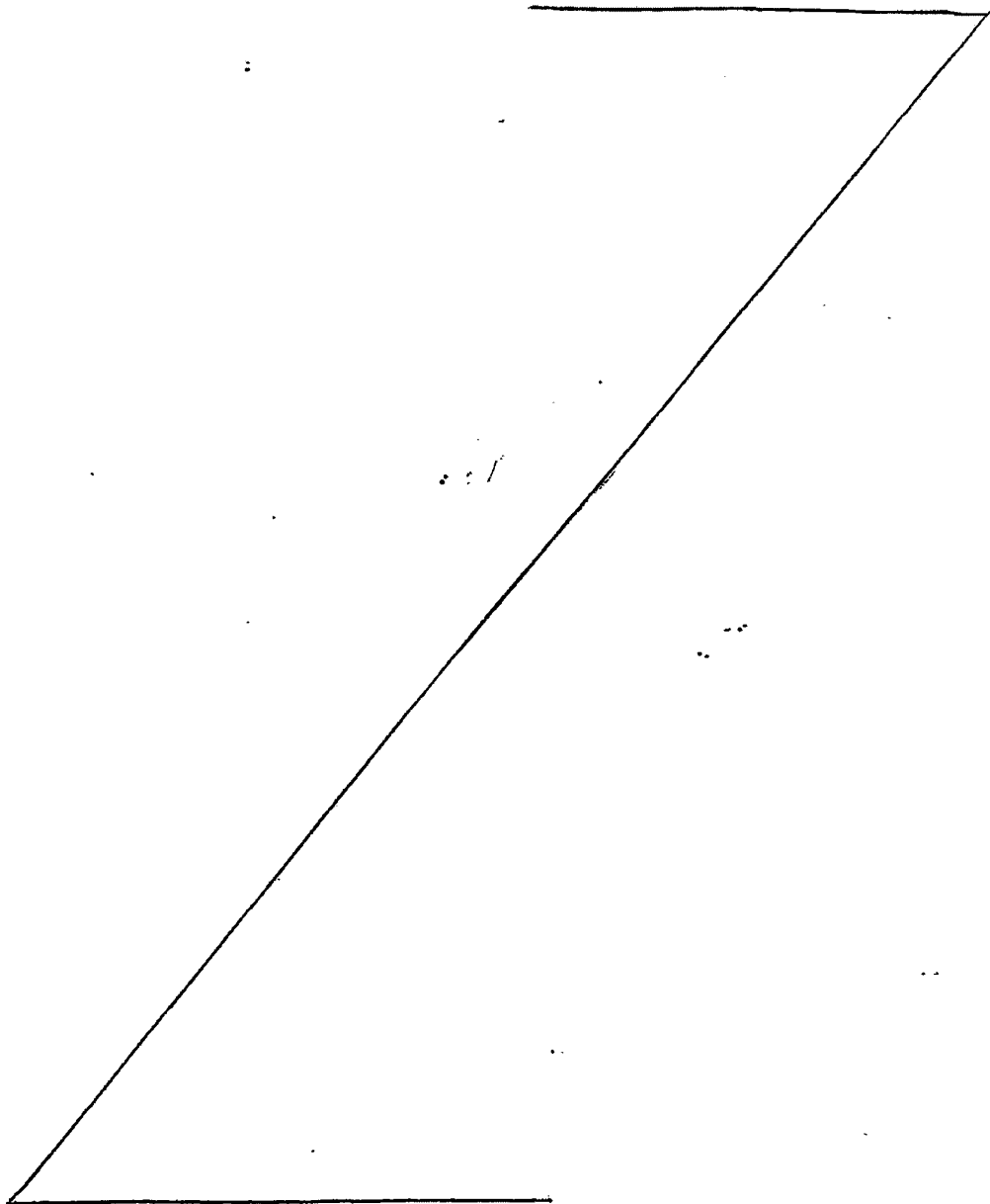
100 partes en peso de la solución arriba descrita se mezclan a 60°C con 23,4 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehído. Después de mezclar con 6 cc de ácido fosfórico acuoso al 85 % se presenta después de 2 segundos de reacción la formación de gel. El gel muestra un carácter duro-elástico.

Ejemplo 7

100 partes en peso de la solución descrita en el ejemplo 6 a) se diluyen con 100 partes en peso de agua, se calienta a 60°C y se mezcla con 23,4 partes en peso de una solución acuosa al 30 % de formaldehído. Después de agregar 6 cc de ácido fosfórico acuoso al 85 % se forma un gel después de 15 segundos.

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.

5



Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de geles estables al almacenamiento, compuestas de una matriz polímera, un agente de dispersión líquido allí alojado, así como en caso
5 dado materiales de carga ó bien aditivos, caracterizado porque la matriz polímera está constituida de un producto de policondensación de aldehidos y formadores de aminoplasto, mostrando los formadores de aminoplasto como mínimo en un 30 % en peso
10 molecular entre 200 y 10 000 y conteniendo como mínimo un grupo éter, tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato, caracterizado porque compuestos N-alkilólicos de formadores de aminoplasto, que muestran como mínimo un 30 % en peso un peso molecular entre 200 y 10 000 y contienen como mínimo un grupo:
15 éter, tioéter, acetal, éster, uretano y/ó carbonato y aldehidos y/ó una mezcla de tales formadores de aminoplasto y aldehidos, se policondensan en presencia de agentes de dispersión, así como en caso dado de materiales de carga ó bien de aditivos en un catalizador ácido.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como formador de aminoplasto se emplea una α, ω -bisúrea.

25

3.

Procedimiento según la reivindicación 1 y 2,



caracterizado porque como agente de dispersión se emplea agua y/o un alcohol.

4. Procedimiento para la obtención de geles polímeros estables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 46 hojas escritas a máquina por una sola cara.

22 MAR. 1978

Madrid

BAYER ANTIENGESELLSCHAFT

... COMEZ ACEBO Y PONSU
Firmado: Alejandro Calle López