



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 J 9/30
C 08 L 61/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

627 767

⑮① Gesuchsnummer: 1733/77

⑮② Anmeldungsdatum: 11.02.1977

⑮③ Priorität(en): 13.02.1976 DE 2605891

⑮④ Patent erteilt: 29.01.1982

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.01.1982

⑮⑦ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑮⑦ Erfinder:
Dr. Kuno Wagner, Leverkusen 1 (DE)
Dr. Manfred Dahm, Leverkusen 31 (DE)
Dr. Hanns Peter Müller, Leverkusen 1 (DE)

⑮④ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑮⑤ **Aminoplast-Schaumstoffe.**

⑮⑦ Die Schaumstoffe sind gehärtete Umsetzungsprodukte von Aldehyden und mindestens bifunktionellen modifizierten α,ω -Harnstoffen, die mindestens eine Äther-, Thioäther-, Acetal-, Ester-, Esteramid-, und/oder Carbonatgruppe enthalten und ein Molekulargewicht von 200 bis 10'000 aufweisen.

Die Schaumstoffe können weich, halbhart oder hart sein. Die modifizierten Harnstoffe wirken elastifizierend und durch die entsprechende Auswahl der Ausgangsverbindungen kann das Verhältnis von Weich- und Hart-Segmenten eingestellt werden. Die Herstellung der Schaumstoffe erfolgt nach dem Dispersions- oder Kondensationsverfahren. Die Schaumstoffe zeigen vorzügliche Flammsechutzeigenschaften und können in weitestem Bereich für sämtliche Anwendungszwecke von Schaumstoffen eingesetzt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Aminoplast-Schaumstoffe aus gehärteten Umsetzungsprodukten von Aldehyden und mindestens bifunktionellen modifizierten α,ω -Harnstoffen, die mindestens eine Äther-, Thioäther-, Acetal-, Ester-, Esteramid-, und/oder Carbonatgruppe enthalten und ein Molekulargewicht von 200 bis 10 000 aufweisen.

2. Schaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der α,ω -Harnstoff der Formel



entspricht, in der R einen n-wertigen Rest darstellt, der mindestens eine Äther-, Thioäther-, Acetal-, Ester-, Esteramid- und/oder Carbonatgruppe enthält und ein Molekulargewicht von 200 bis 6 000 hat, R' den Rest eines mindestens bifunktionellen Isocyanats darstellt und n 2, 3 oder 4 bedeutet.

3. Schaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd Formaldehyd ist.

4. Verfahren zur Herstellung von gehärteten Aminoplastschaumstoffen nach Anspruch 1 nach dem Dispersions- oder Kondensationsverfahren.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aminoplast-Schaumstoffe, die weich, halbhart oder hart sein können und auf ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Aminoplast-Schaumstoffe sind bekannt, z.B. Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehyd-Schaumstoffe. (Vgl.: Plastic Foams: the physics and chemistry of product performance and process technology, Vol. 1 and Vol. 2 von Calvin J. Benning, Verlag John Wiley and Sons, New York 1969 und L. Unterstenhöfer «Herstellen von Schaumstoffen aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz» in Kunststoffe 57 (1967) S. 850–855).

Als «Aminoplaste» werden Umsetzungsprodukte angesehen, bei denen Aldehyde, insbesondere Formaldehyd, in der ersten Reaktionsstufe mit den Amino-, Imino- oder auch Amidgruppen des Reaktionspartners entsprechende N-Methylol-Verbindungen bilden, zusammen die in der zweiten Stufe untereinander reagieren zu höhermolekularen Stoffen. Reaktionspartner für die Aldehyde sind beispielsweise Harnstoffe, Thioharnstoff, Guanidin, Melamin, Diaminotriazine, Aminodiazine, wie Aminoprimidine oder Aminochinazoline sowie Guanazole und andere heterocyclische Amino-Verbindungen, ferner Urethane, Sulfonamide, die eine oder mehrere Sulfonsäureamid-Gruppen enthalten, Cyanamid, Dicyandiamid und aromatische Amine, wie Anilin, Toluidin, Xylidine, Naphthylamine und Phenylendiamine.

In allen Fällen entstehen primär Alkylolverbindungen, die allerdings instabil sein können.

Bevorzugter Aldehyd ist Formaldehyd. Ebenfalls geeignet ist Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Furfural und Crotonaldehyd.

Zur Herstellung der Aminoplastschaumstoffe geht man aus von den harzartigen Umsetzungsprodukten der ersten Stufe («Aminoplastharz»). Die Umsetzung zwischen Aldehyd und Amino-, Imino- oder Amid-Komponente kann im alkalischen oder im sauren Medium stattfinden. Temperatur, pH-Wert und Molverhältnisse zwischen den Komponenten werden bevorzugt so gewählt, dass hochviskose Kondensate mit vielen Methylgruppen erhalten werden. Durch Ansäuern reagieren sie untereinander zu einem Polymernetzwerk.

Aminoplast-Schaumstoffe kann man nach dem Dispersions- und nach dem Kondensationsverfahren herstellen:

1. Dispersionsverfahren

Aus dem Aminoplastharz wird eine wässrige Lösung hergestellt, der die wässrige Lösung eines Tensids als Schaumbildner zugesetzt wird; das Tensid setzt die Oberflächenspannung der wässrigen Aminoplastharz-Lösung herab. In die so erhaltene Lösung wird (z.B. mittels Rührwerken oder durch poröse Platten) Luft eingeschlagen, wodurch der Schaum entsteht. Dieser wird mit einem sauren Katalysator durch Ausbildung eines Polymernetzwerks ausgehärtet.

2. Kondensationsverfahren

Der wässrigen Lösung aus dem Aminoplastharz und dem Schaumbildner werden Substanzen zugesetzt, die mit dem sauren Katalysator Kohlendioxid entwickeln, wodurch gleichzeitig eine Treib- und eine Vernetzungsreaktion ablaufen. Kohlendioxid-entwickelnde Produkte sind gewöhnlich feinpulverisierte anorganische Carbonate und Bicarbonate.

Es ist auch möglich, niedrigsiedende Flüssigkeiten, wie Pentan oder Trichlorfluormethan den wässrigen Harz-Tensid-Lösungen als Treibmittel zuzusetzen.

Zur Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoffen hat sich eine Variante des Dispersionsverfahrens in der Technik weitgehend durchgesetzt. Hierbei wird zunächst eine wässrige Tensid-Lösung, insbesondere eine wässrige Alkyl-naphthalinsulfonatlösung schaumig geschlagen, in den vorgefertigten wässrigen Schaum eine wässrige Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Lösung eingearbeitet und dann durch Zusatz eines sauren Katalysators das Harz auskondensiert.

Die so erhaltenen Aminoplastschaumstoffe besitzen eine Reihe von entscheidenden Nachteilen, die ihre Einsatzfähigkeit begrenzen.

So erhält man aufgrund des Aufbaues der eingesetzten Harze nur harte Schaumstoffe, deren Eigenschaften sich kaum variieren lassen.

Ihre Strukturfestigkeit ist gering. Wegen der hohen Vernetzungsdichte werden zwar harte Schaumstoffe erhalten, sie sind aber auch sehr spröde.

Es wurde gefunden, dass diese Nachteile verschwinden, wenn als Kondensationspartner für die Aldehyde modifizierte α,ω -Harnstoffe verwendet werden, die neben der endständigen Harnstoffgruppierung noch Urethan-, Äther-, Thioäther-, Acetale- und/oder Estergruppierungen enthalten.

Diese modifizierten α,ω -Harnstoffe weisen trotz der kleinen Zahl der funktionellen Gruppen im wässrigen Medium vergleichbare Kondensationsgeschwindigkeiten auf wie die bekannten Aminoplaste.

Bevorzugte modifizierte Harnstoffe entsprechen der Formel



in der R einen n-wertigen Rest darstellt, der mindestens eine Äther-, Thioäther-, Acetal-, Ester-, Esteramid- und/oder Carbonatgruppe enthält und ein Molekulargewicht von 200 bis 6 000 hat, R' den Rest eines mindestens bifunktionellen Isocyanats darstellt und n 2, 3 oder 4 bedeutet.

Diese modifizierten α,ω -Harnstoffe lassen sich in gleicher Weise in die N-Methylolverbindungen überführen wie Harnstoff. Zusätzlich zu den modifizierten Harnstoffen können auch α,ω -Diurethane, α,ω -Biurete, und α,ω -Bisanthranile, hergestellt aus Isatosäureanhydrid und beliebigen Polyolen, eingesetzt werden. Diese Produkte können auch allein verwendet werden.

Die modifizierten Harnstoffe wirken elastifizierend, so dass sich durch die Wahl der Ausgangsverbindungen das Verhältnis von «Weich»- und «Hart»-segmenten in den resultierenden Schaumstoffen einstellen lässt.

Nach bekannten Verfahren können die modifizierten Harnstoffe selbst oder deren N-Methylolverbindungen in Ami-

noplastschaumstoffe überführt werden. Die erhaltenen Schaumstoffe sind abhängig vom benutzten modifizierten Harnstoff, weich, halbhart und hart.

Gegenstand der Erfindung sind Aminoplast-Schaumstoffe aus gehärteten Umsetzungsprodukten von Aldehyden und modifizierten mindestens bifunktionellen α,ω -Harnstoffen, die mindestens eine Äther-, Thioäther-, Acetal-, Ester-, Esteramid- und/oder Carbonatgruppe enthalten und ein Molekulargewicht von 200 bis 10 000 aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung der beschriebenen gehärteten Aminoplast-Schaumstoffe nach dem Dispersions- oder Kondensationsverfahren.

Die modifizierten α,ω -Harnstoffe sind bekannt. Sie können durch Umsetzung von Prepolymeren aus Hydroxylkomponenten oder aus Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen mit Isocyanaten die endständige NCO-Gruppen enthalten, mit Ammoniak oder Ammoniak Lösungen hergestellt werden.

Je nach Wahl der verwendeten Ausgangsmaterialien, seien es Polyole, Carboxylgruppen tragende Verbindungen oder Isocyanate, werden dabei flüssige, pastöse oder feste modifizierte α,ω -Harnstoffe erhalten.

Die Umsetzung der Prepolymeren mit Ammoniak kann dabei in homogener Phase erfolgen, wobei das Lösungsmittel in der erhaltenen Lösung verbleiben kann, es ist aber auch möglich, die Umsetzung als Grenzflächenreaktion durchzuführen, wobei Dispersionen der α,ω -Harnstoffe in entsprechenden Dispersionsmitteln erhalten werden. Der erstere Fall wird beispielsweise dann erhalten, wenn Prepolymere aus Polyäthern mit einem hohen Äthylenoxidgehalt in wässriger Lösung mit wässrigem Ammoniak umgesetzt werden; der 2. Fall liegt etwa dann vor, wenn Prepolymere aus hydrophoben Polyäthern die einen hohen Anteil an Propylenoxidgruppen enthalten, in wässriger Dispersion mit wässrigem Ammoniak umgesetzt werden. Die erhaltenen Lösungen bzw. Dispersionen lassen sich in gleicher Weise als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastschaumstoffe verwenden wie die reinen α,ω -Harnstoffe selbst.

Als Ausgangskomponenten für die Herstellung der α,ω -Harnstoffe kommen aliphatische und cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Äthylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (DE-AS 1 202 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-1,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B. in den britischen Patentschriften 874 430 und 848 671 beschrieben werden, perchlorierte Aryl-polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-Auslegeschrift 1 157 601 beschrieben werden, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der DE-Patentschrift 1 092 007 beschrieben werden, Diisocyanate, wie sie in der US-Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der britischen Patentschrift 994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten niederländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394

sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschriften 752 261 oder in der US-Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate gemäss der DE-Patentschrift 1 230 778, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. in den britischen Patentschriften 956 474 und 1 072 956, in der US-Patentschrift 3 567 736 und in der DE-Patentschrift 1 231 688 genannt werden, Umsetzungsprodukte der oben genannten Isocyanate mit Acetalen gemäss der DE-Patentschrift 1 072 385.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren («TDI»), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden («rohes MDI») und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate («modifizierte Polyisocyanate»).

Weitere Ausgangskomponenten für die Herstellung der α,ω -Harnstoffe sind vorzugsweise Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht von 200–6000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate, Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentyl-

glykol, Cyclohexandimethanol (1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan), 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol, Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxylgruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren z.B. ω -Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

Auch die in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan, Anilin, Ammoniak, Äthanolamin, Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, kommen in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyäther, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol, Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern entstehen (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, DE-Patentschrift 1 152 536), sind ebenfalls geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren, Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten um Polythiomischäther, Polythioätherester, Polythioätheresteramide.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B. die aus mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und ungesättigten Aminoalkoholen, Diaminen, Polyamiden und ihre Mischungen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxyverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl, Kohlenhydrate, Stärke, sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehyd-Harze sind einsetzbar.

Vertreter dieser verwendbaren Verbindungen sind z.B. die High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes, Chemistry and Technology», verfasst von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32–42 und Seiten 44–54 und Band II, 1964, Seiten 5–6 und 198–199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-

Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45–71, beschrieben.

In gleicher Weise können als Modifizierungsmittel kationische bzw. anionische, kurzkettige kondensationsfähige Verbindungen eingesetzt werden, wie sie bei der Herstellung von Polyurethanlatices üblich sind und z.B. von D. Dieterich und H. Reiff in Z. angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972) 85–106 (Nr. 419) beschrieben werden.

Für die Herstellung der beschriebenen Aminoplastschaumstoffe können die Harnstoffe direkt eingesetzt werden; aus verschiedenen Gründen ist es aber oft zweckmässig, diesen durch Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen, d.h. insbesondere mit Aldehyden und Ketonen einen bestimmten Gehalt an reaktiven Alkylol- und/oder Alkyloläthergruppen zu geben (Vorkondensate). Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Cyclohexanaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, 4-Methylbenzaldehyd, Terephthalaldehyd, Aceton, Diäthylketon, Cyclohexanon, Benzophenon oder auch Chinone wie Benzochinon als Reaktionspartner für Ammoniak.

Bevorzugt werden beim beschriebenen Verfahren Formaldehyd in wässriger Lösung oder auch in Gasform, beliebige Formaldehyd abspaltende Verbindungen bzw. wie Formaldehyd reagierende Substanzen, wie z.B. seine Halbacetale mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol, Butanol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol usw., Acetaldehyd, Chloral, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon als Reaktionspartner für die genannten, vorzugsweise Stickstoff aufweisenden Ausgangsverbindungen eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt ist wässriger Formaldehyd.

Wenn auch die genannten α,ω -Harnstoffe, bzw. deren N-Alkylolverbindungen die zur Aminoplast-Bildung bevorzugten Ausgangsstoffe sind, so kann es sich doch als zweckmässig erweisen, diese bevorzugten Materialien auch mit anderen Verbindungen, die z.B. zur Formaldehyd-Kondensation befähigt sind, zu modifizieren. Auf diese Art gelingt es in gezielter Weise, das C/O/N-Verhältnis der Aminoplaste, die physikalischen Eigenschaften der Schaumstoffe, wie Härte, Zähigkeit, Quellbarkeit, Wasserrückhaltevermögen, Öl- und Benzinfestigkeit, Wasseraufnahmevermögen, ihre bakterizide, fungizide Beständigkeit bzw. Wirksamkeit ihrem gewünschten Einsatz entsprechend vorteilhaft zu variieren.

Genannt seien z.B. Verbindungen, die rasch und leicht durch Mischkondensation einbaufähig sind: Polyurethane, Harnstoff und Polyharnstoffe mit NH_2 -Endgruppen, Polyamide aus Poly-(β -alanin) mit Molgewichten bis 2000, N-Methylolmethyläther von Polycaprolactam, Polythiolactame, Polypeptide aus N-Carboxy- α -aminocarbonsäuren, niedermolekulare Polyamide aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Diaminen, Polyamide aus cycloaliphatischen Komponenten und aromatischen Komponenten, Polyamide mit O- bzw. S- oder N- als Heteroatome, Polyesteramide, Mischkondensate, die neben Amidgruppen noch Ester-, Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten, äthoxylierte und propoxylierte Mono- und Polyamide, Polyhydrazide und Polyamino-triazole, Polysulfonamide, Phenol-Formaldehyd-Mischkondensate mit Harnstoff, wasserdispergierbare Phenoplaste, Amidgruppen enthaltende Latices anionischer bzw. kationischer Polyurethandispersionen Melamin und Dicyandiamid, niedermolekulare Anilin-Formaldehyd-Kondensate, Sulfonsäureamide, Mono- und Dinitrile, Acrylnitril, Urotropin, Hexahydrotriazine, aus primären Aminen und Formaldehyd, Schiff'sche Basen und Ketimine oder Polyketimine, wie z.B. solche aus einem Mol Hexamethylendiamin und 2 Mol Cyclohexanon, Polyadditionsprodukte und Polykondensationsprodukte des Melamins und anderer Aminoheterocyclen mit Aldehyden und Alkoholen (beispielsweise Penta- und Hexamethylolmelamin-methyläther) Polyadditions- und Polykon-

densationsprodukte von Nitrilen mit Aldehyden, Umsetzungsprodukte von phosphoriger Säure und Phosphin mit Carbonylverbindungen. Auch der Einbau von Stilbenverbindungen mit zur N-Methylolbildung neigenden Gruppierungen und anderer Aufhellungsmittel, beispielsweise solche, die eine unsubstituierte Sulfonamidgruppe in ihrem Molekül besitzen, kann in Anteilen von 0,5 bis 20% von Interesse sein. Genannt seien auch 1,3,5-Tri-(4'-sulfamylphenylamino)-triazin, Melamin-monomethylen-acrylamid, Ureido- und Thioureidoverbindungen mit einer gegebenenfalls substituierten Vinylgruppe und alkylierten Methylolgruppe (DE-Patentschrift 1 018 413), N-Cycloalkyl-N'-dialkylharnstoffe, Alkyläther des Salicylsäureamids, Benzolsulfonamid, Reaktionsprodukte des Methoxymethylisocyanates mit Mono-, Di- und Polyaminen, Carbaminyllamide der DE-Patentschrift 943 329, N-Di-carbonsäuremonoureide, Ester von α -Olefin-N-dicarbonsäuremonoureiden der DE-Patentschrift 1 005 057, Additionsprodukte bzw. Kondensationsprodukte von Carbonylverbindungen und Hydrazincarbonsäureestern, 2-Hydrazino-4,6-bis-diäthylamino-1,3,5-triazin, Monomethoxydirhodanotriazin, Äthylaminodirhodanotriazin, substituierte Säurehydrazide aus Isopropylhydrazin und Stearinsäure, 2-Aminothiazol, 2-Aminotriazol, Dichlormaleinimid, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Methoxymethylisocyanat und 1 Mol Trimethylolaminomethan, Additionsprodukte bzw. Kondensationsprodukte von N-Carbonylsulfonaminsäurechlorid mit 25 Ammoniak, primären Aminen, ferner Maleinsäurehydrazid, Hydrazodicarbonsäurediäthylester, Hydrazodicarbonamid, Polyhydrazodicarbonamide, Hydroxyäthylurethan, Phenylhydrazin, Bisbiguanide, Aminoguanidin, Dinatriumäthylendisithiocarbamate, Phosphor- und Phosphorigsäure-Amide, Acylaminoguanidin, Benzoyldicyandiamid, 1,3-disubstituierte 5-Amino-1,2,4-triazole gemäss der DE-Patentschrift 1 241 835 und Maleinsäuremonoamide. Ferner Polyharnstoffe, wie sie durch Einwirkung von Ammoniak und Monoaminen auf die Isocyanatoarylester der Phosphor-, Thiophosphor-, Phosphon-, Thiophosphonsäuren gemäss der DE-Patentschrift 1 129 149 zugänglich sind. Gemische aus 1,3-Dimethylol-5-alkyl-hexahydro-1,3,5-triazon-(2) und Methylolharnstoffen der DE-Patentschrift 1 133 386, Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid und Nitrilen wie 2,6-Diamino-4-phenyl-1,3,5-triazin (= Benzo- 40 guanamin), Isobutyliden-diharnstoff, α -Chlorisobutyliden-diharnstoff, Methacrylamido-benzolsulfonsäure-(N-methansulfonyl)-amid, Dimethylolglyoxalmonourein, Dithioharnstoffe, wie sie durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Aminen mit den Isothiocyanaten gemäss der DE-Patentschrift 1 241 440 hergestellt werden können; des weiteren Isoharnstoffäther und Isobiuretäther-Derivate (DE-Patentschrift 1 240 844), cyansubstituierte aliphatische Harnstoffe, wie sie durch Umsetzung von Ammoniak mit cyansubstituierten aliphatischen Isothiocyanaten gemäss der DE-Patentschrift 1 121 606 50 erhalten werden können, niedermolekulare Mischkondensate aus Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid und Thioharnstoff, methylolierte Polyureidopolyamide, die man nach der DE-Patentschrift 1 034 857 aus ϵ -Caprolactam, Diäthylentriamin und nachträgliche Harnstoff-Kondensation und Formaldehyd-Addition 55 herstellen kann. Angeführt seien auch Aminoplastharze aus Dicyandiamid, Formaldehyd und Ameisensäure gemäss der DE-Patentschrift 1 040 236, Kondensationsprodukte aus primären Aminen, Epichlorhydrin und Harnstoff, Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von sulfomethylierten Phenolen 60 und Mono-, Di- oder Trimethylolharnstoff oder Methylolverbindungen von Säureamiden erhalten werden, Oxäthylierungsprodukte von Diäthylentriamin, wasserlösliche Hexamethylolmelamin-kondensate und ihre Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin, niedermolekulare Harnstoff-Phenol-Mischkondensate, N,N'-Dimethyloluron, Methylen-bis-methyloluronmethyläther, Melamin- und Ammelin-Mischkondensate. Kondensationsprodukte aus Trimethylolphosphinoxid und Methyl-

olmelamin, Mischkondensate aus Melamin, Formaldehyd und Polyaminen, wie sie nach der DE-Patentschrift 1 059 659 hergestellt werden können, methylolgruppenhaltige Mischkondensate aus 1 Mol Benzoguanamin, 3 Mol Melamin und 5 Mol Formaldehyd, Mischkondensate aus Dicyandiamid und mit Formaldehyd kondensierten Naphthalinsulfonsäuren, wasserlösliche Kondensationsprodukte von Tri- und Tetramethylolmelamin, die gegebenenfalls mit anderen zur Bildung von Aminoplasten befähigten Verbindungen modifiziert sein können. 10 Ferner methylolgruppenhaltige Mischkondensate aus Melamin, Harnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, Formaldehyd und Malonsäurediäthylester, wasserlösliche harzartige Kondensationsprodukte aus 1 Mol Harnstoff und 1 bis 2 Mol Acrylsäure oder Methacrylsäure, Alkylendimelamine, wie sie durch Umsetzung 15 von Dicyandiamid mit Cyanaminonitrilen in Gegenwart von KOH hergestellt werden können, Kondensationsprodukte aus Mono- und Dimethylolharnstoff oder Thioharnstoff mit Glyoxal, modifizierte Carbamidmethyloläther gemäss der DE-Patentschrift 1 017 787, z.B. solche aus Harnstoff, Melamin, Butanol und Methacrylsäure, Reaktionsprodukte aus Formaldehydkondensationsprodukten von Verbindungen der Aminotriazingruppe oder der Harnstoffgruppe, die freie N-Methylolgruppen haben mit Nitrilen oder Amiden von ungesättigten polymerisierbaren oder copolymerisierbaren Säuren, die gemäss der 20 DE-Patentschrift 1 005 270 hergestellt werden. Methylolgruppenhaltige Vinyloxyalkylmelamine, Methylolverbindungen von Umsetzungsprodukten aus Diisocyanaten mit 1 Mol Äthylenimin und 1 Mol Ammoniak oder primären Aminen, Methacrylamid- und Acrylamid-methylolmethyläther, Methylolverbindungen von N-Vinylderivaten N,N'-alkylierter cyclischer Harnstoffe, wie N-Vinyl-N,N'-äthylenharnstoff, Methylolverbindungen von Amiden der Phosphor- und Thiophosphorsäure, Methylolverbindungen von Biguaniden, methylolgruppenhaltige Additionsprodukte von Carbaminsäureestern und Glyoxal, Methylolgruppen 25 enthaltende Mercaptofettsäurehydrazide aus Thio-glykolsäuremethylester und Hydrazin. Ferner Formamid, tert.-Butylformamid, Polyharnstoffe aus Tetraäthylenpentamin und Harnstoff, methylolgruppenhaltige quaternäre Ammoniumderivate des Aminoacetoguanamins gemäss der DE-Patentschrift 1 032 259, N-Methylolverbindungen von Biuret bzw. N-alkylierten Biuretderivaten. Genannt seien auch Benzolsulfoallyl- 30 amid, Methansulfoallyl amid, Dimethylaminosulfoallyl amid, Methylolverbindungen von Hydantoin und Derivaten, Methylolverbindungen der Salicylsäureamid, wie 5-Chlor-2-oxy-benzol-1-carbonsäure-n-amyamid, Dichlorphenoxyessigsäureamide, 2-Amino-4-(äthylthio)-buttersäure, 2-Amino-4-methoxybuttersäure, 2-Amino-4-(methylsulfonyl)-buttersäure, die gegen Pilze, Viren, Bakterien und andere parasitäre Organismen wirksam sind und zunächst über Formaldehydkondensationen 35 in den Verfahrensprodukten fixiert werden können. Auch Methylolverbindungen von niedermolekularen Kondensationsprodukten aus cyclischen Lactim-O-alkyläthern, wie Butyrolactimäther, Valerolactimäther, Caprolactimäther mit monoacylierten Hydrazinen bzw. Harnstoff, Thioharnstoff, Bishydraziden und Semicarbazid kommen in Frage.

Die oben genannten zur Aminoplastbildung befähigten Stickstoffverbindungen können bei der Durchführung des beschriebenen Verfahrens Vorteil in einer Menge von 0–90 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge an α,ω -Harnstoff, zur Anwendung gelangen.

Weitere für das beschriebene Verfahren geeignete, zur Aminoplast-Bildung befähigte Stoffe sind z.B. polyfunktionelle N-Formylverbindungen oder Acetylverbindungen, wie z.B. solche aus Hydrazin, N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethyl- und Diäthylhydrazin, Äthylendiamin, Trimethylendiamin, 1,2-Diaminopropyldiamin, Tetramethylendiamin, N-Methylpropyldiamin-(1,3), Pentamethylendiamin, Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Undeca-

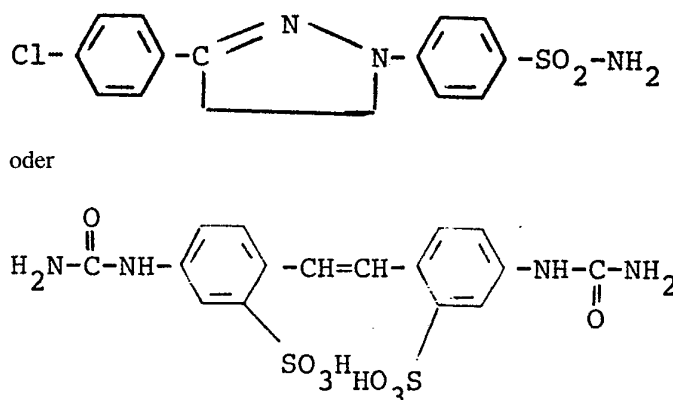
methylenlamin, Diaminomethylcyclobutan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Diamino-dicyclohexylmethan, 1-Methyl-2,4-diamino-cyclohexan, 1-Methyl-2,6-diamino-cyclohexan, m-Xylylamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, p-Aminobenzylamin, 3-Chlor-4-aminobenzylamin, Hexahydrobenzidin, 2,6-Dichlor-1,4-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, Toluylenlamin-(2,4), 1,3,5-Triisopropylphenylendiamin-(2,4), 1,3,5-Trimethyl-phenylendiamin-(2,4), 1-Methyl-3,5-diäthylphenylendiamin-(2,4), 1-Methyl-3,5-diäthylphenylendiamin-(2,6), 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4-Diaminodiphenyläther.

Als besonders wertvoll hat sich bei der Herstellung der beschriebenen zur Schaumstoffherstellung geeigneten Aminoplaste die Mitverwendung von 0,5–30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Aminoplast-bildenden Ausgangsverbindungen an bislang nicht bekannten Kettenabbrechern bewährt. Genannt seien hier insbesondere Lactame, wie ϵ -Caprolactam, Valerolactam, Butyrolactam und die entsprechenden

Thiolactame. Der Einsatz dieser Kettenabbrecher im Gemisch mit den höherfunktionellen Stickstoffverbindungen gestattet auf einfache Weise eine gezielte Einstellung der Viskosität der Verfahrensprodukte.

In einer besonderen Ausführungsform des beschriebenen Verfahrens werden in Mengen von 0,5–20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2–14 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Aminoplast-bildenden Ausgangsverbindungen solche Verbindungen mitverwendet, welche neben zur Aminoplast-Bildung befähigten Gruppen auch Gruppen (z.B. chromophore Gruppe) aufweisen, die diesen Ausgangsmaterialien die Eigenschaften von Farbstoffen und/oder Aufhellern verleihen. Durch Einbau derartiger Verbindungen wird die Herstellung von gefärbten bzw. äusserst farbstabilen Aminoplast-schaumstoffen ermöglicht.

Beispiele derartiger Verbindungen sind z.B. Aufheller der Konstitution



Neben der zur Aminoplast-Bildung bevorzugten Verbindungen können zur Modifizierung auch sogenannte zur «Phenoplast-Bildung» befähigte Stoffe in einer Menge von 0,5–60 Gewichtsprozent, bevorzugt 5–40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Aminoplast-bildenden Ausgangsverbindungen mitverwendet werden, ohne dass die Kondensationsgeschwindigkeit absinkt.

Bevorzugte, zur Phenoplast-Bildung befähigte Stoffe sind: Phenol, Bisphenol, Resole aus Phenol oder Bis-phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenol und Cyclohexanon, Phenolsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren usw.

Die Herstellung von Aminoplastschaumstoffen aus den α,ω -Harnstoffen, bzw. deren N-Alkylolverbindungen, bzw. aus Gemischen aus diesen und anderen am Stickstoff alkylierbaren Verbindungen kann nach allen bekannten Techniken der Schaumherstellung erfolgen. Im wesentlichen kann die Schaumbildung demnach erfolgen nach dem Dispersions- und den Kondensationsverfahren. Auch Abwandlungen dieser Verfahren sind möglich. Insbesondere gelingt es auch, in der ersten Stufe hergestellte wässrige Seifenschäume mit den Aminoplast-Harzen zu beladen und in weiteren Stufen des Verfahrens unter Ausbildung eines Polymergerüsts auszuhärten. Weiterhin ist es auch möglich, niedrigsiedende Flüssigkeiten, wie Pentan oder Trichlorfluormethan als Treibmittel für die Schaumherstellung einzusetzen. Ebenso können carbonsäure-Salze von Hydrazinen oder von Diaminen als Treibmittel mitverwendet werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Schaumstoffherstellung verwendet das Dispersionsverfahren. Hierbei werden Gase, insbesondere Luft, unter Druck oder unter Normalbedingungen in eine Lösung des Aminoplast-Harzes in der auch Tenside gelöst sind, mechanisch eingeschlagen oder eingedüst, bzw. in einen nach einem solchen Verfahren hergestellten wässrigen Seifenschäum die neuartigen Aminoplastharze eingemischt.

In jedem Falle ist es dabei zweckmässig, mechanische Vorrichtungen zu verwenden. Solche Anlagen sind Stand der Technik und werden in der Monographie von C. J. Benning, Plastic Foams: the physics and chemistry of product performance and process technology, Verlag, John Wiley and Sons, New York 1969, Vol. I, Seiten 447 ff. und in der Publikation von L. Unterstehöfer, Herstellung von Schaumstoffen aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Kunststoffe 57 (1967) Seite 850–855 beschrieben.

Durch die Verwendung der mechanischen Vorrichtungen werden die Raumgewichte der Schaumstoffe niedriger und deren Porenstruktur feiner.

Für die Herstellung der beschriebenen Aminoplast-Schaumstoffe werden Schaumbildner benötigt, insbesondere dann, wenn nach dem Dispersionsverfahren gearbeitet wird. Diese Produkte haben die Aufgabe, durch Herabsetzen der Oberflächenspannung des zu verschäumenden Gemisches die Schaumbildung zu ermöglichen und durch Erhöhung der Filmelektizität und der Oberflächen-Viskosität den mit dem Aminoplastharz beladenen Schaum solange zu stabilisieren, bis sich ein eigenstabilisiertes Polymergerüst ausgebildet hat.

Als Schaumbildner und Tenside kommen die bekannten nichtionischen, anionischen und kationischen Tenside in Frage. Diese müssen aber so auf das Aminoplastharz abgestimmt sein, dass sie miteinander verträglich sind; nur so ist eine Schaumbildung überhaupt möglich, bzw. tritt bei der Beladung des vorgebildeten wässrigen Seifenschäum mit den Aminoplastharz kein Kollaps ein. Typische Vertreter solcher Tenside sind die Alkyl-naphthalinsulfonate, die Rizinusölsulfonate, Dodecylbenzolsulfonate, Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid, äthoxylierter Stearylalkohol, äthoxylierte Stearinsäure, polyäthoxylierte pflanzliche Öle, äthoxylierte Alkylphenole, wie der Isooctylphe-

noleäthylenpolyglykoläther oder Umsetzungsprodukte von Aminen mit langkettigen Fettsäuren.

Die optimalen Wirkungen der Tenside lassen sich nicht vorhersagen, da diese stark abhängig sind von der Beschaffenheit der verwendeten Aminoplast-Harze. Von Fall zu Fall muss deshalb experimentell der für ein spezielles Aminoplast-Harz optimale Schaumbildner ermittelt werden.

Die Schaumbildner werden im allgemeinen in Mengen von 0,1–5 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,3–3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge aller an der Polykondensation beteiligten Reaktionskomponenten, eingesetzt.

Zur Aktivierung der Aminoplast-Bildung und damit zur Aushärtung des Schaumes zu einem Polymernetzwerk können alle bekannten Kondensationskatalysatoren verwendet werden, wie z.B. Ameisensäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Thioessigsäure, Maleinsäure und selbstverständlich auch Basen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Phosphorsäuren, Phosphate, primäres und sekundäres Kaliumhydrogenphosphat, Ammoniumsulfat, zahlreiche organische Säureanhydride usw., Säure abspaltende Verbindungen, wie Ammoniumchlorid, Trimethylammoniumformiat, Chloralhydrat, Aminsalt der Ameisensäure und anderer organischer Carbonsäuren, Maleinsäurehalbester, tert. Aminsalze usw., Dibenzoylperoxid, Kohlensäure, N-Carbaminsäure, Glykolchlorhydrin, Glycerinchlorhydrin, Epichlorhydrin, die verschiedensten Kupfer-, Zink-, Sn(II)-, Cadmium- und Magnesiumsalze organischer Säuren. Auch die verschiedensten Metalloxide oder deren Hydrate können verwendet werden.

Bevorzugt beim beschriebenen Verfahren einzusetzende Aktivatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Bariumhydroxid, Benzyltrimethylamin, Triäthylamin.

Die Aktivatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,05–5 Gewichtsprozent bevorzugt 0,1–2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge aller an der Polykondensation beteiligten Reaktionskomponenten, eingesetzt.

Bei der Herstellung der Schaumstoffe aus den beschriebenen Dispersionen können selbstverständlich Füllstoffe, bekannte Flammenschutzmittel, Schutzkolloide, Zusatzstoffe und anorganische Füllstoffe der verschiedensten Art mitverwendet werden, insbesondere z.B. wasserlösliche oder wasserdispersierbare anorganische Salze, Doppelsalze oder komplexe Verbindungen, beispielsweise Ammoniumsulfat, ammoniumsulfathaltige Endlagen der Caprolactamherstellung, Calciumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Ammoniumphosphat, $\text{CaNaPO}_4 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $5 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $(\text{CaMg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2$, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, sekundäres Natriumammoniumphosphat und dgl., wobei viele der angeführten anorganischen Verbindungen oft einen katalytischen Effekt auf die Schaumstoff-Bildung ausüben. Schutzkolloide, wie Carboxymethylzellulose oder Polyvinylalkohol wirken bei der Schaumstoffherstellung stabilisierend auf das Gerüst ein, so dass sehr feinzellige Schaumstoffe erhalten werden. Auch wässrige Latices auf Basis der bekannten Polymeren können dem Schaumstoffansatz zugesetzt werden. Als Latices können beispielsweise solche verwendet werden auf Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyurethanen, Butadien, Isopren, Chloropren oder Styrol.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Aminoplastschaumstoffe kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei es möglich ist, sowohl blockförmige Stoffe herzustellen als auch Hohlräume zu füllen. Im letzteren Falle lassen sich sowohl Hohlräume im Mauerwerk als auch Formen füllen.

Die Herstellung von Formteilen, beispielsweise von Automobilsitzen, Armstützen oder Tischen in Umlaufapparaten ist so leicht möglich.

Bei der Durchführung des beschriebenen Verfahrens kann so verfahren werden, dass zunächst aus einem Wasser-Schaumbildner (Tensid)-Gemisch durch Hineinschlagen oder Hineindüsen von Luft ein Seifenschaum hergestellt wird. In diesen wird alsdann eine wässrige Lösung oder eine wässrige Dispersion des Aminoplast-Harzes eingebracht und danach eine geringe Menge des sauren oder basischen Katalysators. Je nach Art und Menge des Katalysators, dem Gehalt an Methyloxygruppen und der Struktur des Aminoplastharzes erfolgt die Aushärtung des Schaums im Verlaufe von Sekunden bis Minuten. Das Wasser kann aus dem Schaumstoff durch Erwärmen oder durch einfaches Stehenlassen an der Luft entfernt werden.

Die Menge der eingeschlagenen Luft, die Art ihrer Zugabe, sowie die Zusammensetzung der zu verschäumenden Aminoplast-Harz-Formulierung legen dabei das Expansionsverhältnis der Harzlösung bzw. Harzdispersion fest. Dieses liegt im allgemeinen zwischen 5 und 70, d.h. der Schaum hat ein um diesen Faktor grösseres Volumen als die flüssige Ausgangsmischung.

Je nach Aufbau und Molekulargewicht des α,ω -Harnstoffs, bzw. dessen N-Alkylolverbindung und der Art und Menge der sonst noch eingesetzten niedermolekularen N-Alkylolverbindungen werden nach diesem Verfahren weiche, halbharte oder harte Aminoplastschaumstoffe mit vorzüglichen Flamm- und schutz Eigenschaften erhalten.

Diese können für alle Zwecke eingesetzt werden für die üblicherweise solche Schaumstoffe eingesetzt werden, etwa als Polstermaterialien, als Stoss- und Schall-absorbierende Stoffe, als Dämmstoffe, als Materialien zur Feuchthalterung, Bodenlockerung und Bodenverbesserung, als Wasser absorbierende Stoffe oder als strukturfeste Materialien zur Herstellung von Gebrauchsgütern, wie Stühlen oder Tischen. Weiterhin ist es möglich, die Schaumstoffe zur Ölabsorption, zur Wasserreinigung oder zur Exkrementenverfestigung zu verwenden. In zerkleinerter Form können sie auch Ansätze zur Papierherstellung zugesetzt werden.

Die nachstehenden prozentualen Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

a) Herstellung des α,ω -Harnstoffs

23 250 g Polyäthylenglykol des Molekulargewichtsbereiches 1300–1600 werden 30 Minuten lang bei 110 °C und 12 Torr entwässert. Bei 50 °C werden dem Ansatz 30 g p-Toluolsulfonsäure und danach 5 040 g Hexamethyldiisocyanat in einem Guss zugefügt.

Die Reaktionstemperatur wird anschliessend auf 100–110 °C gesteigert. Man rührt den Ansatz 2 Stunden lang bei dieser Temperatur. Danach wird die NCO-Zahl des Präpolymers ermittelt; sie beträgt 4,2% NCO (ber.: 4,45%). Das Präpolymere wird in 30 kg Aceton aufgenommen und zu einer Lösung von 3 450 g 30%-igem wässrigen Ammoniak und 25 100 g destilliertem Wasser zugegeben. Das Aceton wird anschliessend destillativ entfernt. Man erhält eine 50%-ige wässrige Paste eines Bis-harnstoffs, vom mittleren Molgewicht MG 1920. 100 g Lösung enthalten 0,052 l Harnstoff-Äquivalente, wobei, hier wie auch in allen folgenden Beispielen, ein Harnstoff-Äquivalent durch folgende Strukturformel gekennzeichnet ist: $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}-$

b) Herstellung eines Schaumstoffs

100 g einer 1,75%-igen Lösung eines Schaumbildners (Ammoniumsalz einer Sulfonsäure, die als Substituent einen Rest enthält, der durch Kondensation von Laurylalkohol mit 4 Molen Äthylenoxid erhalten wurde) wird mittels eines rotierenden Behälters in einen Seifenschaum überführt.

In diesen werden 229 g eines Vorkondensats eingeführt, das erhalten wurde durch Umsetzung von 209 g des nach 1a hergestellten α,ω -Diharnstoffs mit 20 g 30%-igem wässrigen Form-

aldehyd während 60 Minuten bei 80 °C. Nach 2-minütigem Vermischen werden in den Vorkondensat-enthaltenden Schaum 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure eingerührt und zusätzlich noch 1/2 Minute lang weitergerührt. Nach weiteren 3 Minuten ist der Schaum durchgehärtet und hat im nassen Zustand ein Raumgewicht von 172 kg/m³. Der Schaumstoff ist hochelastisch.

Beispiel 2

Herstellung eines Schaumstoffs

Eine Mischung von 100 g einer 2,5%-igen wässrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und 50 g einer 4%-igen wässrigen Lösung aus dem in Beispiel 1b genannten Schaumbildner wird durch gemeinsames Durchleiten mit Luft durch eine Siebboden-Kolonie in einem wässrigen Schaum überführt. In diesen werden 458 g eines Vorkondensates eingerührt, das erhalten wurde durch Umsetzung von 418 g des in Beispiel 1a beschriebenen α,ω -Diharnstoffs mit 40 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 1 Stunde bei 80 °C. Nach gutem Vermischen werden in das Schaumgemisch 6 ml 85%-ige Orthophosphorsäure eingerührt. Nach 1 Minute ist der Schaum durchgehärtet und hat im nassen Zustand ein Raumgewicht von 135 kg/m³. Nach dem Trocknen wird ein halbharter Schaumstoff erhalten.

Beispiel 3

Herstellung eines Schaumstoffs

100 g einer 12,5%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1a genannten Schaumbildners werden durch Hineinschlagen von Luft in einen Seifenschaum überführt. In diesen werden nacheinander 209 g des in Beispiel 1a genannten α,ω -Diharnstoffs und 20 g 30%-iger wässriger Formaldehyd eingemischt und nach einem Rühren von insgesamt 2 Minuten Dauer 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure zugesetzt. Nach einer Rührdauer von 3 Minuten beginnt der Schaum auszuhärten.

Beispiel 4

Herstellung eines Schaumstoffs

Durch Hineinschlagen von Luft wird aus 100 g einer 5%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1a genannten Schaumbildners ein wässriger Seifenschaum hergestellt. In diesen werden nacheinander

a) 217,8 g eines Vorkondensats aus 198,6 g des in Beispiel 1a genannten α,ω -Diharnstoffs mit 19,2 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd das während 60 Minuten bei 80 °C hergestellt wurde, sowie

b) 26 g eines Vorkondensats aus 6 g Harnstoff mit 20 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd, das während 30 Minuten bei 80 °C hergestellt wurde, eingerührt und sodann 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure zugemischt. Nach 4 Minuten ist der Schaum ausgehärtet. Nach dem Trocknen wird ein zäh-harter Schaumstoff erhalten.

Beispiel 5

a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

620 g (0,4 Mol) Polyäthylenglykol (MG 1550) und 800 mg p-Toluolsulfonsäure werden gemischt und bei 100 °C, 12 Torr 30 Minuten lang entwässert. In die klare Lösung werden bei 70–80 °C 134,4 g (0,8 Mol) Hexamethyldiisocyanat in einem Guss zugegeben, und das Ganze wird 2 Stunden lang unter Stickstoff bei 100 °C gerührt. Danach wird der NCO-Gehalt der Mischung bestimmt; er beträgt: 4,05 % NCO (ber.: 4,45 %).

Das NCO-Präpolymere wird noch warm in eine vorbereitete wässrige NH₃-Lösung eingetropft. Die wässrige NH₃-Lösung enthält 57 g 22,4%-iges Ammoniak und 710 g destilliertes Wasser. Man erhält auf diese Weise eine 50%-ige wässrige Lösung des Bisharnstoffs, vom mittleren Molgewicht 1920 und der Viskosität: 363 cP/25 °C.

100 g Lösung enthalten 0,052 Harnstoff-Äquivalente.

b) 100 g einer wässrigen 1,75%-igen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners werden mittels eines Rührers in einen wässrigen Seifenschaum überführt. In diesen wurden 221 g eines Vorkondensats eingerührt, das erhalten wurde durch Kondensation von 200 des oben genannten Bisharnstoffs mit 21 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 40 Minuten bei 80 °C. Danach erfolgt, ebenfalls unter Rühren, die Zugabe von 3 ml 85%-iger Orthophosphorsäure. Nach 2 Minuten ist der Schaum durchgehärtet und hochelastisch.

Beispiel 6

a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

155 g (0,1 Mol) Polyäthylenglykol (MG 1550) werden mit 33,6 (0,2 Mol) Hexamethyldiisocyanat unter Zusatz von 200 mg p-Toluolsulfonsäure nach der im Beispiel 5 beschriebenen Verfahrensweise zum Präpolymeren umgesetzt.

% NCO 4,5 bestimmt

4,45 berechnet

20 Das Präpolymere wird anschliessend in eine wässrige Ammoniaklösung eingetropft, die folgende Konzentration besass: 40 g 20%-ige wässrige NH₃-Lösung und 150 g destilliertes Wasser. Nach Zugabe des Präpolymeren wird die überschüssige Ammoniakmenge durch Zugabe von 9 ml 37%-iger Formalinlösung zu Urotropin umgesetzt. Die verbleibende klare Lösung wird anschliessend mit 68 g destilliertem Wasser auf 50 % Festkörpergehalt verdünnt.

100 g Lösung enthalten 0,0439 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

30 83 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners werden gemeinsam mit Luft, entgegen der Schwerkraft durch eine Siebbodenkolonne geleitet, wodurch ein feinporiger wässriger Seifenschaum erhalten wird. In diesen werden 221 g eines Vorkondensats eingerührt, das erhalten wurde durch Umsetzung von 200 g des oben genannten α,ω -Harnstoffs mit 21 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 60 Minuten bei 80 °C. Nach gutem Vermischen wird eine Mischung aus 3 ml 85%-iger Orthophosphorsäure und 17 ml Wasser hinzugegeben und ebenfalls gut vermischt. Der Schaum war nach 7 Minuten ausgehärtet.

Beispiel 7

a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

310 g (0,2 Mol) Polyäthylenglykol des MG 1550, 21,2 g (0,2 Mol) Diäthylenglykol, 100 mg p-Toluolsulfonsäure und 134,4 g (0,8 Mol) Hexamethyldiisocyanat werden nach dem Verfahren des Beispiels 5 zum Präpolymeren umgesetzt.

% NCO ber.: 7,2

% NCO gef.: 7,0

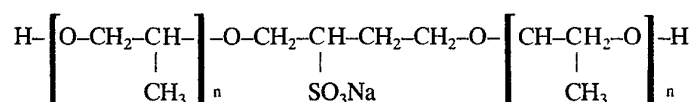
50 Das Präpolymere wird heiss in eine vorgelegte wässrige Ammoniak-Lösung eingerührt. Die Ammoniak-Lösung besteht aus 59 g 24,3%-igem NH₃-Wasser und 300 g destilliertem Wasser. Zum Schluss wird durch Zugabe von 34 ml 37%-igem Formalin das überschüssige Ammoniak weggefangen und durch Zugabe von 100 g Wasser eine 50%-ige Lösung eingestellt. Der entstandene Bisharnstoff besitzt ein mittleres Molgewicht von MG 1198. 100 g Lösung enthalten 0,0836 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

Durch mechanisches Einschlagen von Luft in 100 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners wird ein wässriger Seifenschaum hergestellt. In diesen werden 233 g eines Vorkondensats eingerührt, das erhalten wurde durch Kondensation von 200 g des obigen Bisharnstoffs mit 33 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 25 Minuten bei 80 °C. Anschliessend werden in den Schaum 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure eingerührt. Nach 3 Minuten ist der Schaum ausgehärtet. Der gebildete Schaumstoff ist elastisch und hat nach dem Trocknen ein Raumgewicht von 178 kg/m³.

*Beispiel 8*a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

413 g (0,1 Mol) eines Polyäthers mit der idealisierten Strukturformel



$n=1,9$ Herstellung gemäss DE-OS 2 417 664

werden 30 Minuten lang bei 100 °C und 12 Torr entwässert.

Dem Diolsulfonat werden anschliessend 200 g Dimethylformamid und 336 g (2 Mol) Hexamethylendiisocyanat zugesetzt; die Lösung wird 1 Stunde lang auf 100 °C gehalten.

NCO ber.: 8,9%

NCO gef.: 8,7%

Danach wird die Präpolymer-Lösung in eine vorbereitete wässrige Ammoniak-Lösung eingetragen. Die Ammoniak-Lösung enthält 148 g (23,7%-iges wässriges NH_3) und 468,5 g destilliertes Wasser. Man erhält auf diese Weise eine 50%-ige wässrige Paste des entsprechenden Sulfonatgruppen tragenden Bisharnstoffs. 100 g Lösung enthalten 0,128 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

100 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners werden durch Einschlagen von Luft in einen Seifenschaum überführt. In diesen werden 251 g eines Vorkondensats, hergestellt durch Kondensation von 200 g der obigen Verbindung mit 51 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 20 Minuten bei 80 °C, eingerührt, und dann wird durch Zugabe von 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure ausgehärtet.

Nach einer Aushärtedauer von 10 Minuten bei Zimmertemperatur hat sich ein zäh-harter Aminoplastschaumstoff gebildet.

*Beispiel 9*a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

407,5 g Harnstoff werden mit 1150 g einer 45%-igen wässrigen Lösung von N-(2-Aminoäthyl)-2-aminoäthan-sulfonsaurem Natrium übergossen und 4 Stunden lang unter Rückfluss auf 108–110 °C erhitzt. Die Ölbadtemperatur beträgt dabei 175–185 °C. Währenddessen spaltet sich lebhaft Ammoniak ab. Anschliessend wird das Wasser destillativ entfernt. Man erhält ein gelbliches viskoses Harz, das zur Reinigung mit 200 g 50%-igem Äthanol versetzt wird. Wasser und Äthanol werden dann nach guter Durchmischung vom Harz destillativ abgetrennt. Man erhält auf diese Weise 810 g Natrium-N-aminocarbonyl-N,N-(2-aminocarbonyl-aminoäthyl)-2-aminoäthan-sulfonat als glashartes, sprödes, leicht wasserlösliches Harz. 500 g des oben beschriebenen Bisharnstoffs werden sodann in 500 g destilliertem Wasser gelöst. Die resultierende 50%-ige Lösung ist klar und dünnviskos.

100 g Lösung enthalten 0,3623 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines neuartigen Aminoplastschaumstoffs

Dieses Beispiel soll zeigen, wie durch Zumischung des oben hergestellten Sulfonats zu einem Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoff ein zäh-harter Schaumstoff entsteht.

Zunächst werden 2 Vorkondensate hergestellt. A. 15 g der oben genannten wässrigen Lösung des Bisharnstoffs werden mit 6 g 30%-igem wässrigen Formaldehyd versetzt und während 30 Minuten auf 80 °C erwärmt.

Die entstandene Lösung ist leicht bräunlich gefärbt und hochviskos. B. 70 g Harnstoff werden mit 170 g 30%-iger wässriger Formaldehydlösung versetzt und während 30 Minuten bei 80 °C kondensiert. Beide wässrige Vorkondensate werden in einen wässrigen Seifenschaum eingerührt, der erhalten wurde aus 46 g einer 1,75%-igen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners. Nach Zugabe von 3 ml 85%-ige wässrige Formaldehydlösung entsteht nach einer Aushärtedauer von 2 Mi-

10 nuten ein zäh-harter weisser Schaumstoff, der nach dem Trocknen ein Raumgewicht von 40 kg/m³ hat.

c) Herstellung eines Vergleichsschaumstoffs

In diesem Beispiel wird ein Harnstoff-Formaldehyd-Schaumstoff nach dem Stand der Technik hergestellt. Es soll 15 gezeigt werden, dass dieser Schaumstoff sehr spröde ist.

257 g eines Vorkondensats, erhalten durch Umsetzung von 182 g 30%-igem Formaldehyd mit 75 g Harnstoff während 20 Minuten bei 80 °C, werden in einen wässrigen Seifenschaum eingerührt, der erhalten wurde aus 50 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners.

Danach werden 30 ml 85%-ige Orthophosphorsäure eingerührt. Nach einer Aushärtedauer von 2 Minuten hat sich ein harter weisser Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 38 kg/m³ gebildet, der so spröde ist, dass ein Finger schon bei leichtem 25 Berühren in den Schaumstoff eindringt.

*Beispiel 10*a) Herstellung eines α,ω -Bisharnstoffs

336 g (2 Mol) Hexamethylendiisocyanat werden unter Rühren und Stickstoff auf 150 °C geheizt. In das vorgelegte Isocyanat wird sodann eine Lösung von 200 mg p-Toluolsulfonsäure in 370 g (1 Mol) Oktaäthylenglykol zugetropft.

Danach wird die NCO-Zahl des Präpolymeren ermittelt: NCO 11,6 gef.

35 11,9 ber.

Das Präpolymere wird in 185 g Dimethylformamid gelöst in eine vorbereitete Lösung aus 159 g (22,5%-igem wässrigem NH_3) und 491 g destilliertem Wasser zugetropft. Man erhält so 40 eine 50%-ige wässrige Paste des Bisharnstoffs. 100 g Lösung enthalten 0,127 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

200 g der oben hergestellten Paste werden mit 51 g 30%-igem wässrigem Formaldehyd während 60 Minuten bei 80 °C kondensiert. Die erhaltenen 251 g des Kondensats werden in einen Seifenschaum eingerührt, der aus 100 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners erhalten wurde. Daraufhin werden dem Schaum 6 ml einer 85%-igen Orthophosphorsäure zugesetzt. Nach einer Abbindedauer 45 von 3 Minuten ist dann ein weicher, hochelastischer Schaumstoff entstanden, der in feuchtem Zustand ein Raumgewicht von 140 kg/m³ und im trockenen Zustand ein Raumgewicht von 90 kg/m³ hat.

*Beispiel 11*a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

369,6 g (2,2 Mol) Hexamethylendiisocyanat werden mit 0,15 ml p-Toluolsulfonsäuremethylester auf 120 °C erwärmt; dann wird ohne Heizquelle 194 g (1 Mol) Tetraäthylenglykol so 60 zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung 120 °C nicht übersteigt. Die NCO-Zahl des Präpolymeren beträgt danach 17,7%

ber. 17,9%

Die Präpolymerschmelze wird abgekühlt und mit 600 g Dimethylformamid verdünnt.

Diese Lösung wird anschliessend in eine vorbereitete Lösung von 175 g 24%-igem wässrigen Ammoniak in 268 g destilliertem Wasser eingetropft. Zum Schluss wird der Lösung noch

21 g 37%-iges Formalin hinzugefügt. Die 36%-ige Lösung besitzt danach einen pH-Wert von 7,0.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

Aus 50 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners wird ein wässriger Seifenschaum hergestellt. In diesen werden nacheinander 100 g der oben beschriebenen Lösung des α,ω -Harnstoffs, 30 g 30%-ige wässrige Formaldehydlösung und 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure eingerührt. Nach 15 Minuten ist die Aushärtung des Schaums beendet. Der entstandene Schaumstoff ist halbhart, hat im nassen Zustand ein Raumgewicht von 100 kg/m³ und im trockenen Zustand ein Raumgewicht von 45 kg/m³.

Beispiel 12

Herstellung eines Schaumstoffs

Aus 100 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners wird ein wässriger Seifenschaum hergestellt. In diesen werden 66 g einer handelsüblichen anionischen Polyurethandispersion und 230 g eines Vorkondensats zugesetzt, das erhalten wurde durch Kondensation von 200 g der in Beispiel 11a hergestellten Lösung des α,ω -Harnstoffs mit 30 g 30%-igem wässrigen Formaldehyd während 10 Minuten bei 80 °C. Nach gutem Vermischen dieses Schaums werden 3 ml 85%-ige Orthophosphorsäure zugesetzt, wodurch die Aushärtung beginnt, die nach 3 Minuten beendet ist. Es entstand ein

harter, nasser Schaumstoff, der nach dem Trocknen sehr zäh ist und ein Raumgewicht von 90 kg/m³ hat.

Beispiel 13

a) Herstellung eines α,ω -Harnstoffs

310 g (0,2 Mol) Polyäthylenglykol des MG 1550, 13,4 g (0,1 Mol) Trimethylolpropan und 0,4 g p-Toluolsulfonsäure werden 1 Stunde lang bei 100 °C und 12 Torr entwässert. Danach werden 117,5 g (0,7 Mol) Hexamethyldiisocyanat hinzugegeben; die Mischung wird anschliessend 1,5 Stunden lang bei 90–100 °C unter Stickstoff gerührt. Der NCO-Gehalt des Präpolymers beträgt danach 5,97% (ber. 6,6%). Das Präpolymere wird anschliessend in eine vorbereitete Lösung von 49,5 g 25,2%-iger NH₃-Lösung in 400 g destilliertem Wasser eingerührt. Auf diese Weise bildet sich eine wässrige, niedrigviskose stabile Polyharnstofflösung. 100 g Lösung enthalten 0,0773 Harnstoff-Äquivalente.

b) Herstellung eines Schaumstoffs

Eine Mischung von 25 g einer 1,75%-igen wässrigen Lösung des in Beispiel 1b genannten Schaumbildners, 3,9 g 30%-iger wässriger Formaldehydlösung und 2 ml 85%-iger Orthophosphorsäure wird mittels eines mechanischen Rührwerks zu einem wässrigen Seifenschaum geschlagen, in den 50 g der in Beispiel 13a hergestellten Polyharnstofflösung eingemischt werden.

Nach 10 Minuten ist der Schaum ausgehärtet und ein weicher, hochelastischer Schaumstoff entstanden.