

Ref. 'Eulgescence'
N. 542. = P. 18.

113052

Patente Española
de introducción

MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento de preparación de
materiales artificiales partiendo de soluciones de
condensación de la urea, de la tri-urea o de sus
derivados, con aldehídos y el formaldehído en
particular."

113052

POR

Société Polypas Limited

DE

Nottingham,

Inglaterra



Frecuentemente ha sido propuesta antes de ahora la idea de calentar la solución inicial de condensación obtenida de una manera cualquiera, partiendo de la urea, de la tio-urea o de sus derivados, con aldehidos, y muy especialmente con el formaldehido en presencia de ácidos y durante un periodo de tiempo tal que la resina presente en la solución cuaje o agarre, dividir luego dicha resina y secarla y someter por último, a la acción de la prensa las masas así obtenidas, pudiendo estas masas ser fácilmente prensadas en piezas de las formas que se quieran, mediante aplicación de calor y de presión. Las masas de prensado así obtenidas hasta ahora han resultado impropias en el terreno de la práctica, tanto en razón a una mala constitución de la materia misma del producto final obtenido como por razones técnicas que resultan del prensado. Estas masas adolecen del inconveniente de que dan productos cuya homogeneidad es poco duradera, o bien requieren, al efectuarse el prensado y por causa de sus elevados límites de fusión o colado, temperaturas y presiones muy altas, que son inaplicables por razones económicas,

Estudios y experimentos hechos con profundo detenimiento han venido a demostrar que la deficiente constitución de la materia de las masas prensadas, obtenidas hasta ahora, es producida por la presencia de grandes cantidades de formaldehido que existen en demasía en dichas masas, mientras que el límite de derretimiento o colado elevado y las dificultades técnicas concomitantes que resultan del prensado, son debidas al elevado grado de polimerización de las masas y polvos de prensado hasta ahora conocidos.

La finalidad del presente invento se expone con toda claridad en lo que viene a continuación.

Los inconvenientes que acabamos de señalar y que son producidos por la presencia de formaldehido en estado libre estriban, por una parte, en el hecho de que el exceso de formaldehido contenido en las masas, se gasifica al efectuarse



el calentamiento en la prensa e infla o hincha los pedazos a la salida de esta última; por otra parte, el formaldehído crea en los productos prensados finales la iniciación de cuarteaduras y agrietaduras ulteriores, lo cual es motivado por las circunstancias siguientes: entre el formaldehído libre por una parte y los productos polimerizados por otra parte existe un equilibrio que queda deshecho por la presencia del formaldehído libre a expensas de los productos polimerizados. El formaldehído libre retrasa así en parte el proceso de polimerización, por lo cual precisa eliminarle de las masas, pues de lo contrario su acción destructora se produciría igualmente sobre los productos acabados. Se produce de este modo, por el hecho de la presencia de formaldehído libre, una disminución parcial y que es, sin embargo, insuficiente para el prensado del grado de polimerización de las masas, pero se obtienen, aparte de las dificultades técnicas de prensado productos completamente inutilizables a consecuencia de la formación de cuarteaduras y agrietaduras.

Es, pues, conveniente, en la fabricación de masas de prensado, llevar a cabo la reacción con arreglo a procedimientos conocidos de tal suerte que, menos de dos moléculas de formaldehído basten para obrar sobre una molécula de urea, de tal suerte que en cualquier caso, en el producto elaborado y acabado haya menos de dos moléculas de formaldehído en presencia de una molécula de urea.

Por lo que respecta al elevadísimo grado de polimerización, se ha comprobado lo siguiente:

Según los procedimientos actualmente en uso, de fabricación de masas de prensado, la solución inicial de condensación es calentada en presencia de mayores cantidades de ácidos o de sales ácidas hasta que (fase de polimerización) la resina precipita solución en forma sólida de resina liófofa, o por fuerte dilución y gran concentración de ácido en forma de polvo vedijoso o coposo amorfo. Así, pues, la polimerización en los procedimientos hoy en día conocidos, era extremada hasta



tal punto que al final de ella, el producto de condensación ya no queda disuelto en forma coloidal sino que se precipita en forma de una gelatina irreversible.

Si luego se quieren utilizar estas gelatinas para el prensado, claro es que habrá que extraer de ellas el agua hasta dejar el contenido de ésta reducido a un porcentaje mínimo.

Como quiera que la polimerización prosigue de una manera sumamente enérgica durante el secado de estas masas sólidas bajo la acción de las temperaturas elevadas y de los ácidos todavía contenidos en la masa, se obtiene, (con arreglo a los procedimientos actualmente conocidos, en los que hay masas polimerizadas en alto grado que existen ya en la solución de condensación), después del secado y por lo tanto antes del prensado, masas de prensado que casi han alcanzado su grado alto máximo de polimerización, dato que se puede comprobar y asegurarse de ello por el hecho de que dichas masas apenas si embeben agua o no la embeben en absoluto. Si se somete un producto tal a la prensa, las masas moleculares muy elevadas, no podrán ser tomadas o cogidas en piezas moldeadas coherentes, sino bajo la acción de presiones y de temperaturas muy elevadas, es decir que tendrán un límite de fusión o colado muy elevado.

Basándose en los hechos anteriormente expuestos, los recurrentes han estimado que sería acertado estudiar un procedimiento que permita eliminar los factores que aceleran o activan la polimerización. Este procedimiento se caracteriza por el hecho de que el calentamiento de la solución de condensación en presencia de ácidos es interrumpido antes de que, por enfriamiento, se separe la resina de la solución en forma sólida, después de lo cual la solución de resina a baja temperatura (40-50° C) es transformada en una masa débilmente polimerizada y susceptible de ser todavía embebida o empapada de agua, pudiendo esta masa ser fácilmente dividida y prensada en piezas moldeadas bajo la acción del calor y de presión.

También se ha comprobado que era ventajoso activar



113052

la evaporación automática del agua a baja temperatura. Este resultado se obtiene por medios físicos conocidos, como por ejemplo, dejando que la solución se extienda por una gran superficie, y evaporándola en el vacío o a una corriente de aire. Esta operación es tal que, la solución, ya débilmente polimerizada de por sí, apenas si se polimeriza algo más durante el secado.

El producto así obtenido es desecado hasta que solo queda en él un porcentaje mínimo de agua de 4 a 5%, y es de un grado de polimerización muy poco elevado, dato que se puede comprobar por el hecho de que las masas secas pueden todavía estar impregnadas de agua; tienen pues un reducido límite de fusión o colado y se prestan a ser fácilmente prensadas en piezas completamente homogéneas.

Con arreglo a una forma especial de realización del invento, se mezcla la solución acuosa de resina, antes de la evaporación con materias fibrosas u otras materias de relleno no secándola sino con arreglo al procedimiento dicho anteriormente. Mediante la mezcla con materias de relleno o carga, se aumenta sensiblemente la superficie y se obtiene por consiguiente, una retirada o extracción más rápida del agua, retardando todo lo más posible la polimerización.

Cuando las masas de prensado fabricadas con arreglo al presente procedimiento contienen todavía exceso de formaldehído se las lava, antes del prensado, según otra forma de realización del invento, con amoníaco u otras substancias propias para ligar o eliminar el formaldehído. Según trabajos y estudios hechos con anterioridad, también se puede añadir a la solución de condensación, antes de extraer el agua, los productos destinados a eliminar el formaldehído. En muchos casos, se consigue separar del todo o en parte el formaldehído libre mediante aereación simple o múltiple de la prensa en el curso del prensado.

Antes del prensado, también se puede calentar durante un tiempo bastante corto y a una temperatura elevada,



113052

el polvo que todavía es susceptible de ser impregnado, lo cual acorta aun más la duración de la operación de prensado. Este recalentamiento preliminar no deberá, claro está, ser extremado en demasía para que la polimerización rebase un grado correspondiente a un reducido límite de fusión o colado. Con arreglo a una forma especial de realización del invento, las masas solo son formadas en la prensa durante breve tiempo, terminándose el endurecimiento fuera de la prensa mediante un calentamiento ulterior. Si preciso fuere, este calentamiento fuera de la prensa puede ser realizado bajo presión. En esta forma de realización de la operación de prensado la duración de utilización de las formas de prensado resulta muy disminuida o acortada; esta es una ventaja muy especial del invento, por cuanto que únicamente con polvos de prensado y de fácil colado es como se consigue que se endurezcan fuera de la prensa aquellas piezas que toman rápidamente forma en ella.

EJEMPLO 1.

Se disuelven 60 partes de urea en 200 partes de formaldehído neutro al 30%, o con 0.2 partes de formaldehído alcalinizado por medio de una lejía de sosa concentrada al 10% y se deja hervir la solución durante media hora. Esta solución inicial de condensación es acidulada con 0.6 parte de ácido fórmico al 10% adicionada de 12 partes de tio-urea para la separación del formaldehído libre, se deja hervir durante media hora próximamente, y después se neutraliza. La solución permanece líquida después de enfriamiento; de ella se podrán separar pequeñas cantidades de resina en estado filamentososo, pero estas pueden volver a ponerse fácilmente en solución mediante calentamiento a unos 40° C próximamente. La solución caliente es pulverizada por una corriente de aire caldeado, en un aparato de inyección de tipo conocido. Las diminutas gotitas se secan con suma rapidez a causa de su extensa superficie externa, y el polvo que vuelve a caer puede ser prensado en el acto.



EJEMPLO 2.

Se disuelven 60 partes de urea en 200 partes de formaldehído neutro al 30% o con 0.2 parte de formaldehído alcalinizado por medio de una lejía de sosa concentrada al 10%, y se deja hervir durante media hora.

Esta solución es luego acidulada con 0.6 parte de ácido fórmico al 10% y se pone a hervir durante un cuarto de hora; se neutraliza y se alcaliniza con 0.2 parte de una lejía de sosa al 10%. A esta solución alcalina se añaden 9 partes de urea y se deja que cuezca el todo durante 10 minutos. La solución inicial de condensación resultante es luego adicionada de 0.6 parte de ácido fórmico al 10% mezclada con 12 partes de tiourea para separar el formaldehído libre, y después se deja hervir por espacio de una hora próximamente. Esta solución es luego llevada a unos cilindros calentados, de tal suerte que presente una gran superficie y que se desprenda rápidamente de su agua. Al cabo de breve tiempo, se obtiene desde luego una masa gelatinosa que se divide o pulveriza entre unos cilindros trituradores, se deja secar, hasta que el porcentaje de agua queda reducido a un 4 o 5%, en un secador por el vacío en forma de tambor. En vez de extender la resina fluida sobre estos cilindros calientes, también se la puede secar en recipientes planos, bajo el vacío, y con o sin agitación, hasta llegar a obtener una masa gelatinosa que es sometida a tratamiento definitivo en un tambor secador por el vacío. Las masas de prensado así obtenidas son moldeadas con ayuda de calor y de presión.

EJEMPLO 3.

Para fabricar masas de prensado macizas, se mezclan las soluciones de resina obtenidas con arreglo a los ejemplos 1 o 2, con cuerpos de relleno fibrosos, tales como la celulosa o el serrín de madera, cargas, colorantes, pigmentos u otros. La mezcla se lleva a cabo en unas amasadoras o sobre cilindros, manteniendo una temperatura de



10 a 50° C. A consecuencia del aumento de superficie debido a la presencia de los productos de relleno o carga, la extracción del agua prosigue con rapidez y se obtiene una masa que se deja rebajar fácilmente en el vacío y a bajas temperaturas, a un porcentaje de agua de 4 a 5%. El polvo seco obtenido puede ser molido en un molino centrífugo y triturado de nuevo en un triturador de bolas. Dicho polvo puede ser luego prensado en la forma ordinaria.

EJEMPLO 4.

Los polvos de prensado fabricados con arreglo a uno de los ejemplos precedentes, son mezclados con un 0.5% próximamente de sulfato de amonio y sometidos a presión con ayuda de calor para obtener masas prensadas.

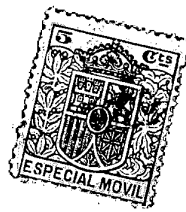
EJEMPLO 5.

Las masas prensadas fabricadas según los ejemplos 1 al 3, son lavadas con amoníaco, si es que todavía contienen formaldehído libre o separable. La hexametenotetramina que se forma entonces es separada mediante suficiente lavado en agua. La masa de prensado se vuelve a secar una vez más en un tambor secador por el vacío y, si es preciso es elevada, antes del prensado, a altas temperaturas de 60 a 70° C) y luego prensada.

Las masas y polvos de prensado fabricados con arreglo al invento, son también susceptibles de ser empapados o impregnados de agua, y se funden desde luego en la forma de prensado a temperaturas relativamente bajas. Toman cualquier forma deseada en la prensa en caliente y a presiones superiores a 150 Kgs. por cm^2 , llegando en los detalles de la forma a una exactitud asombrosa. Los productos obtenidos son completamente homogéneos y presentan el mayor grado de resistencia posible.

N O T A.

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento, así como la manera de llevarlo a la práctica,



9 9 9 5 2

- 8 -

debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas, son susceptibles de ligeras modificaciones en sus detalles, sin que se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de Introducción por cinco años en España es por: "Un procedimiento de preparación de materias artificiales partiendo de soluciones de condensación de la urea, de la tio-urea o de sus derivados, con aldehídos y el formaldehído en particular"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Por el hecho de que el procedimiento se realiza empleando por lo menos dos moléculas de formaldehído para una molécula de urea, y por el hecho de que el calentamiento de la solución de condensación en presencia de ácido es interrumpido antes de que, por enfriamiento se separe la resina en forma sólida de la solución, siendo seguidamente transformada la solución de resina, por extracción del agua a baja temperatura, (40 a 50º C), en una masa débilmente polimerizada susceptible de ser todavía impregnada de agua, y que, si es preciso puede ser diluida y prensada, en piezas moldeadas, bajo la acción del calor y de presión.

2º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª caracterizado por el hecho de que la solución fluida de resina puede ser mezclada, antes de efectuar la extracción del agua, con materias fibrosas u otros productos de relleno o de carga.

3º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la extracción del agua, de la solución fluida de resina es realizada pulverizando esta última bajo la acción de una corriente de aire caldeado.

4º.- Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la extracción del agua de la solución fluida de resina es realizada trasladando esta última a unos cilindros caldeados o calandrias a unos tambores secadores por el vacío u otros dispositivos análogos.



52.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 4ª, caracterizado por el hecho de que las masas de prensado que encierran todavía un exceso de formaldehído, son lavadas, antes del prensado, con amoniaco u otras substancias apropiadas para ligar o eliminar el formaldehído.

62.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 5ª, caracterizado por el hecho de que, para activar la polimerización, se añade a las masas a prensar sulfato de amonio u otras sales ácidas.

72.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 6ª, caracterizado por el hecho de que antes del prensado, se someten, durante breve tiempo, las masas de prensado a temperaturas elevadas.

82.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 7ª, caracterizado por el hecho de que durante el prensado, se aerea o ventila una o más veces la prensa.

92.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª a la 8ª, caracterizado por el hecho de que las piezas formadas rápidamente en la prensa se acaban de endurecer fuera de ella.

"Un procedimiento de preparación de materias artificiales, partiendo de soluciones de condensación de la urea, de la tio-urea o de sus derivados, con aldehídos y el formaldehído en particular"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 20 de Mayo de 1929.

Société: POLLOPAS LIMITED.

P.P.