

Case 5344/E/L



1964

303372

303372

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIAS SOLIDAS
FINAMENTE DIVIDIDAS, INSOLUBLES E INFUSIBLES", a favor de
la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA
(Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para numerosos fines de la técnica, se emplean como materias de relleno, materias pulverulentas de vehículo o soporte, agentes de refuerzo o agentes de corte materias sólidas finamente divididas, relativamente inertes, que son insolubles, infusibles y fisiológicamente inocuas y que presentan ventajosamente gran superficie interna. Hasta ahora, se tomaban en consideración para esto, casi exclusivamente materias inorgánicas, como gel de sílice, gel de alumina, silicatos de calcio, carbonato cálcico, espato pesado, magnesia o yeso. Estas materias tienen un peso específico relativamente alto, lo



303372

5. cual es desventajoso para muchos fines constructivos. Se emplean además, sobre todo en la industria de la goma, cantidades muy grandes de hollín. Pero junto a su acción reforzante, el hollín presenta la gran desventaja de que el color negro que tiene excluye su empleo para muchas aplicaciones.

10. Ahora se ha descubierto que se obtiene una nueva clase de materias de relleno y de soporte finamente divididas, insolubles e infusibles, con superficie interna superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, si a base de una solución acuosa de melamina y formaldehído en la proporción molar de 1,5 a 6, con temperaturas entre 0° y 140° C , y de preferencia entre 20 y 100° C , y a valores de pH entre 6 y 0, se forma una fase sólida, se eliminan de ésta, por lo menos en su mayor parte, las sales inorgánicas, se deshidrata a temperaturas entre 30 y 160° C y se desmenuza
15. hasta un tamaño medio de partículas inferior a 5 micras.

20. En los procedimientos usuales para la preparación de condensados de melamina y formaldehído, se procura por lo general, mediante medidas apropiadas, por ejemplo mediante interrupción prematura de la reacción de resinificación o haciendo reaccionar los componentes en un campo de pH entre 5 y 10, obtener productos que sean solubles o insolubles, pero por lo menos todavía fusibles y que por tanto puedan todavía acabarse de endurecer en una etapa siguiente. A diferencia de esto, los productos insolubles e infusibles que se preparan
25. de acuerdo con este invento son resinas endurecidas del todo,



303372

que yano se pueden endurecer más al darles forma.

Para la realización del procedimiento de este invento, puede hacerse reaccionar en medio ácido acuoso 1 mol de melamina con 1,5 a 6 moles de formaldehído, con lo cual puede

5. llegarse directamente a productos reticulados insolubles e infusibles. Sin embargo, se parte con ventaja de condensados previos que se han preparado mediante reacción de cantidades correspondientes de melamina y formaldehído en una gama de pH de 5 a 10. Al acidificar el condensado previo a un pH entre 0

10. y 6, se obtiene una resina de melamina y formaldehído retificada, en forma de un gel o de un precipitado amorfo.

Para mantener constante dentro de la gama deseada en cada caso el pH de la mezcla reaccional, que varía durante el curso de la condensación, está indicado efectuar la reacción

15. en presencia de substancias tampón como hidróftalato potásico, fosfatos amónicos, fosfatos monoetanolamínicos o tartrato amónico neutro.

En lugar del formaldehído monómero pueden utilizarse para la reacción con la melamina también los polímeros de

20. aquél, como para-formaldehído o trioxano.

La concentración de los componentes de la reacción, o respectivamente del condensado previo, en la solución acuosa puede variar dentro de amplios límites; no obstante, se prefieren en general concentraciones inferiores al 25% en peso, El

25. tiempo de condensación depende considerablemente de la tempe-



303372

ratura de la mezcla reaccional, que se elige entre 0°C y 140°C.

- En una modalidad preferida de realización del procedimiento, el endurecimiento de la resina de melamina y formaldehído para convertirla en una fase sólida se realiza en presencia de una o más materias tensioactivas. Aquí pueden hallar empleo representantes tanto ionógenos como no ionógenos de esta clase de materias, por ejemplo bases amónicas cuaternarias cationactivas o sulfonatos de alcohol graso anionactivos, alquilariilsulfonatos, sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, sulfatos de monoglicéridos o también éterespolialquilénicos no ionógenos o sustancias naturales como el tragacanto.

- La deshidratación de las resinas de melamina y formaldehído endurecidas puede efectuarse mediante calentamiento a temperaturas entre 30° y 160°, eventualmente con empleo de vacío, o mediante el procedimiento de secado por pulverización a 100-200°. En una modalidad particular de realización del procedimiento, la deshidratación se realiza mediante destilación azeotrópica con un hidrocarburo o un hidrocarburo halogenado que hierva entre 30 y 160°. Agentes de arrastre de este tipo que cabe utilizar son, por ejemplo, el benceno, el tolueno, el xileno, el cloruro de metileno, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano o el tricloroetileno,

- Este tipo de deshidratación es muy eficaz y conduce a materias de superficie interna sumamente grande. Al mismo tiempo, pueden controlarse el curso y el final de la deshi-



303372

dratación directamente por la cantidad de agua que se separa. Consecutivamente a la deshidratación, debe eliminarse todavía el agente orgánico de arrastre, mediante filtración y secado subsiguiente, en el horno, de la torta del filtro.

- 5. La desmenuzación de la resina seca de melamina/formaldehido hasta un tamaño medio de partículas inferior a 5 micras puede realizarse con cualquier máquina usual de trituración, como molinos de bolas, molinos laminadores, molinos de percusión o molinos de chorro. Eventualmente, la molturación
- 10. puede realizarse también antes de la operación de secado, por ejemplo antes del secado por pulverización, en forma de molturación húmeda; pero en general se prefiere la molturación seca. Si es preciso, después de la molturación en seco puede además tamizarse.
- 15. Las resinas obtenidas según este invento constituyen polvos estables, resistentes a la luz y que se distinguen por gran superficie interna, bajo peso a granel y bajo peso específico. Son incoloros, pero a causa de las inclusiones de aire aparecen blancos. Los polvos de resina son infusibles e in-
- 20. solubles. Resisten al calor, al agua, a los álcalis, a los ácidos y a los disolventes. No conducen la corriente eléctrica y tienen escasa conductibilidad térmica.

Los polvos de resina preparados según este invento pueden hallar empleo como materias de relleno, materias de soporte o vehículo, agentes de refuerzo, agentes de mateado,

25.



373374

agentes cortantes y similares. Sirven en particular como nuevos agentes de relleno o de refuerzo para el caucho. A causa de su color claro o blanco puro, pueden emplearse en todos los casos en que molesta el color negro del hollín, por ejemplo en

5. la preparación de artículos de caucho blancos o de color claro, tales como se desean en las industrias de artículos domésticos, juguetes y neumáticos.

Mediante ensayos comparativos puede demostrarse que el empleo de un polvo de resina de melamina de acuerdo con este

10. invento en las mezclas de caucho permite obtener propiedades de solidez mecánica tan buenas por lo menos como con el caolín o el gel de sílice. Los vulcanizados de caucho que contienen en las mismas proporciones las resinas de melamina y formaldehído de este invento presentan sin embargo ^{menor} peso específico. Los pol-

15. vos de resina pueden emplearse además como materias de relleno o reforzadores en las resinas artificiales, como poliestireno, cloruro de polivinilo, etc. También pueden emplearse como agentes de relleno para papeles especiales.

Las nuevas materias sólidas pueden servir además

20. como vehículos para insecticidas, acaricidas, fungicidas y otros agentes antiparasitarios que se utilizan en forma de dispersivos o pulverizadores. Otro campo de aplicación son los polvos o las pastas de uso cosmético, en los que el polvo de resina puede emplearse en lugar del talco como base para los polvos

25. o las pastas. Por último, las resinas pueden servir de vehículos para catalizadores y asimismo para la preparación de cam-



303372

biadores de iones.

En los ejemplos que siguen, M/F significa la proporción molar de melamina a formaldehído. La concentración K de melamina + formaldehído en la preparación, se indica en porcentaje de peso. Resulta de la fórmula

$$K \text{ en } \% = \frac{(\text{melamina} + \text{formaldehído}[100\%]) \cdot 100}{\text{Peso total de la preparación durante la condensación}}$$

Peso total de la preparación durante la condensación

Todos los valores de pH están corregidos a 20°C. Se midieron con un electrodo de vidrio conectado a un potenciómetro de 0,02 pH de sensibilidad. Cuando no se indica otra cosa, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se midieron en grados centígrados. Los volúmenes y las partes en peso se hallan en la misma relación entre sí que el mililitro y el gramo.

E J E M P L O 1

(M/F = 1/2; concentración = 4,1 %)

Una mezcla de 126 partes de melamina con 200 partes de una solución acuosa de formaldehído al 30%, cuyo pH se ha ajustado previamente a 8,5 con 0,9 volúmenes de lejía sódica normal, se calienta a 85°, lo que hace que la melamina entre en solución. Se diluye esta solución, de una vez, con una



303372

- mezcla, calentada a 94°, de 84 partes de una solución acuosa de tragacanto al 6% y 4000 partes de agua. En un intervalo de 3 a 10 minutos se añaden, con agitación vigorosa, 100 volúmenes de ácido sulfúrico al 10%, lo que hace que se forme un precipitado blanco. Se deja enfriar hasta 50° y se filtra la mezcla, cuyo pH es de 4,45. El residuo del filtro se lava abundantemente con agua hasta que ya no pueden percibirse más iones de sulfato en el filtrado y se seca a presión atmosférica y 105° hasta constancia de peso. Se obtienen 150,5 partes de un polvo
5. blanco, fino, que a continuación se muele durante 30 minutos en un molino de bolas de porcelana. La substancia molida que se obtiene pasa por un tamiz con 0,1 mm de luz de mallas y presenta un peso a granel de 17,4 g/100 cc y una superficie interna específica de 40 m²/g.

15. E J E M P L O 2

- Se procede como en el ejemplo 1, pero empleando, en lugar de 100 volúmenes, 300 volúmenes de ácido sulfúrico al 10%. Después del enfriamiento hasta 50°, el pH es de 3,11. Se obtienen 134 partes de un polvo blanco y fino, con una superficie interna específica de 19 m²/g.
- 20.



= 9 =

303372

E J E M P L O 3

- Una solución acuosa de condensado previo de melamina y formaldehído, preparada según el ejemplo 1 y caliente a 85°, se añade de una vez a una solución de 84 partes de una
5. solución acuosa de tragacanto al 6% y 200 volúmenes de ácido sulfúrico al 10% en 4000 partes de agua a 20°. La mezcla limpia tiene una temperatura de 30° y el pH es de 4,6. Se calienta hasta 45°, lo que hace que a pH 4,41 se origine un precipitado blanco. Al cabo de 6 horas, el pH ha bajado a 4,1.
10. Se filtra y se elabora la resina de melamina y formaldehído tal como se ha expuesto en el ejemplo 1. Se obtienen 151 partes de un polvo blanco, con un peso a granel de 22. g/100 cc y una superficie interna específica de 30,5 m²/g.

E J E M P L O 4

15. Se procede como en el ejemplo 1, pero no se seca la resina de melamina y formaldehído a 105° y presión atmosférica, sino que se actúa como sigue:

- Con la torta del filtro, y por medio de una bomba o de un tornillo, se forma en una prensa de extrusión una lámina delgada y se pulveriza ésta con aire comprimido o vapor
20. sobre un borde agudo. El secado se efectúa como en el conocido secado por pulverización, en la torre de secado consecutiva,



303372

a temperaturas de 100 a 200°. El polvo blanco así obtenido no necesita molerse ni tamizarse y tiene un peso a granel de 17 g/100 cc y una superficie interna específica de 29 m²/g.

E J E M P L O 5

5. La resina de melamina y formaldehído obtenida en el ejemplo 4 se desmenuza todavía más moliéndola con aire comprimido a 6 atmósferas en un molino de chorro de aire. Se obtiene así un polvo con un peso a granel de 7 g/100 cc y una superficie interna específica de 30 m²/g. Mientras que el produc-
10. to del ejemplo 4, además de muchas partículas de tamaño granular inferior a 1 micra, presenta partículas hasta 30 micras, en este ejemplo las partículas mayores no llegan a las 5 micras..

E J E M P L O 6

15. Se procede tal como se ha expuesto en el ejemplo 1, pero no se seca la resina de melamina y formaldehído a 105° en el armario secador, sino que se somete la torta húmeda del filtro a destilación azeotrópica con benceno, hasta que no se separa más agua. Luego se elimina la mayor parte del benceno me-
20. diante filtración. La resina blanca y pulverulenta se exonera del benceno en el armario secador, a 80°, hasta constancia de peso. La elaboración ulterior se desarrolla como en el ejemplo



= 11 =

33372

1. El producto final tiene un peso a granel de 17 g/ 100 cc y una superficie interna específica de 45 m²/g.

E J E M P L O 7

(M/T = 1/2; concentración 14,6%)

5. En un matraz redondo con refrigerador ascendente se calienta rápidamente a 75° una mezcla de 126 partes de melamina y 200 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído, lo que hace que la melamina se disuelva. Se refrigera hasta 20° y se diluye el condensado previo de melamina
10. y formaldehído con una solución de 28,6 partes de una solución acuosa al 25% de un dispersante no ionógeno que se halla en el comercio con la marca registrada "Emulphor O" y que se obtiene por condensación de alcohol oleílico con óxido de etileno, y con 181 partes de una solución acuosa al
15. 50% de fosfato monobásico de monoetanolamina en 500 partes de agua. La mezcla, que a 20° presenta un pH de 7,03, se ajusta a pH 2,22 con ácido clorhídrico concentrado (d = 1,19). A pH 6,4 empieza ya a formarse un precipitado blanco. Se consumen 107,3 volúmenes de ácido clorhídrico. Des-
20. pués de añadir 108,7 partes de agua, se calienta hasta 45° y al cabo de 1 y 1/2 horas se ha originado una jalea blanca y rígida. Se mantiene todavía durante 3 y 1/2 horas a 45° y luego se agita la jalea con 1800 partes de agua y 600



22 AGO

3000

- partes de amoníaco concentrado, hasta formar una papilla blanca.
- Después de reposo durante la noche, se filtra y se lava con agua hasta que en el filtrado no se perciben ya más iones de cloro. La torta de filtro húmeda se somete a destilación
5. azeotrópica con benceno, hasta que no se separa más agua. Se filtra y la torta del filtro se seca en el armario secador durante 10 horas a 120°, con lo que se precipitan 153 partes de un producto blanco, que se muele durante 10 horas en un molino de bolas de porcelana. El polvo obtenido
 10. pasa por un tamiz de 0,1 mm. de luz de mallas. Tiene una superficie interna específica de 147 m²/g.

E J E M P L O 8

(M/F = 1:2; concentración, 14,6 %)

- Se procede como en el ejemplo 7, pero el pH
15. inicial se ajusta a 1,05 en lugar de 2,22, por lo que en vez de 107,3 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado se gastan 136 volúmenes. En lugar de 108,7 partes de agua, se añaden aquí solamente 80 partes. En lugar de secar a 120° el polvo húmedo de benceno, se le seca durante
 20. 2 horas a 140° y 11 Torr en el secador de vacío. Se obtienen 154 partes de un polvo blanco y fino que, después de la molienda usual en un molino de bolas de porcelana, presenta una superficie interna específica de 113 m²/g.



= 13 =

303372

E J E M P L O 9

- Se procede como en el ejemplo 7, pero ajustando el pH inicial a 0,68, para lo cual se gastan 150,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. Asimismo, en lugar de 108,7 partes de agua se añaden aquí solamente 65,5 partes. Se obtienen 150 partes de un polvo blanco y fino, con una superficie interna específica de 136 m²/g.

E J E M P L O 10

(M/F = 1,4; concentración, alrededor de 5,3%)

10. Una mezcla de 4 partes de una solución acuosa al 50% de fosfato monobásico de monoetanolamina y 400 partes de solución acuosa al 30% de formaldehído se ajusta a pH 6,00 con lejía sódica normal, para lo cual se gastan 13,5 volúmenes. Se calienta a 60° con 126 partes de melamina y al cabo de 15 minutos se origina una solución incolora y límpida. Para mantener la temperatura a 60°, hay que refrigerar ligeramente. 30 minutos después de la adición de la melamina a 60°, el condensado previo de melamina y formaldehído tiene un pH de 6,71 y se trata con una solución, enfriada a 8°, de 84 partes de solución de tragacanto al 6% en 4000 partes de agua. La temperatura sube hasta 10°. Se añaden 20 volúmenes de ácido sulfúrico al 10% y se calienta hasta 90°. A 67°, se origina un enturbia-

22 AGO.



= 14. =

303372

- miento (pH 5,55) que se intensifica rápidamente. A 70°, se produce un intenso precipitado blanco. A 90°, el pH es de 4,9. Se deja entonces enfriar otra vez hasta 50°, con lo cual el pH sube hasta 5,15; se filtra y se acaba como en el ejemplo 1. Se
5. obtienen 173 partes de un polvo blanco y fino, con un peso a granel de 12 g/100 cc y una superficie interna específica de 42 m²/g.

E J E M P L O 11

(M/F = 1/4; concentración, 11,2 % - 10,3%)

10. Agitando, se calientan a 70° 126 partes de melamina, 400 partes de solución acuosa al 30,5 de formaldehído, 4 partes de carbonato de magnesio y 1,74 volúmenes de lejía sódica normal, lo que hace que la melamina entre en solución. Durante 80 minutos, se mantiene la temperatura a 70°. El pH se
15. establece en 9,19. A continuación se filtra, se enfría hasta 4°, se diluye con 1525 partes de agua y se ajusta a pH 3,00 con 124 volúmenes de ácido clorhídrico diluído (1 volumen de ácido clorhídrico concentrado por 1 volumen de agua). Se calienta hasta 45°, lo que hace que se forme un precipitado blanco, y
20. se mantiene la mezcla a dicha temperatura durante 5 horas. Cada vez que el pH desciende a menos de 3,00, se añade lejía sódica 2-normal, para que la condensación transcurra todo lo posible a pH 3,00. Se gastan 191 volúmenes de lejía sódica. Se



= 15 =

303372

5. filtra, se lava con agua y por último con alcohol y se seca a 80° hasta constancia de peso. Se obtienen 165 partes de un polvo blanco y fino, que al cabo de 30 minutos de molturación en un molino de bolas de porcelana pasa por un tamiz de 0,1 mm de luz de mallas y presenta un peso a granel de 20 g/100 cc, así como una superficie interna específica de 41 m²/g.

E J E M P L O 12

(M/T = 1/4; concentración, alrededor de 19,7%)

10. Una mezcla de 126 partes de melamina y 400 partes de solución de formaldehído al 30% se calienta a 45° hasta que, al cabo de 45 minutos, se vuelve límpida y entonces presenta un pH de 7,05. Se enfría hasta 20° y se acidifica con una solución de 190 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado (d = 1,19) en 496 partes de agua. El pH desciende hasta 0,1. Durante 15. te 6 horas se mantiene la mezcla en un baño de agua a 45°, con lo cual la solución límpida se convierte en una jalea blanca y rígida. Se añade esta jalea a 1700 partes de agua y 685 volúmenes de amoníaco concentrado (d = 0,93) y se la desmenuza con un agitador. Después de 48 horas a temperatura ambiente, 20. se filtra y se lava con agua hasta que el filtrado da reacción neutra y está exento de iones de cloro. Se seca la torta del filtro a 80° durante 24 horas, se la muele en un molino de porcelana durante 4 horas y por último se la tamiza (luz de ma-



303372

llas del tamiz, 0,1 mm.). Se obtienen 125 partes de un polvo blanco, con un peso a granel de 16, g/100 cc y una superficie interna específica de 40 m²/g.

E J E M P L O 13

5. Se procede como en el ejemplo 12, pero la torta de filtro no se seca a 80° en el secador, sino que se destila azeotrópicamente con tolueno hasta que no se separa más agua. Se filtra, se seca en el secador a 15 Torr y 50-80°, se muele en un molino de bolas de porcelana y se tamiza.
10. Se obtienen 128 partes de un polvo blanco, con un peso a granel de 12 g/100 cc y una superficie interna específica de 46 m²/g.

E J E M P L O 14

(M/F = 1/4; concentración, 19%)

15. Se prepara un condensado previo de melamina y formaldehído según las indicaciones del ejemplo 10, se enfría la solución hasta 20°, con lo cual la solución presenta un pH de 6,85, se diluye con una solución de 7 partes de aceite de rojo turco y 209 partes de fosfato monobásico de
20. monooctanolamina acuoso, al 50%, en 365 partes de agua y por último se ajusta el pH a 2,70 con 162 volúmenes de ácido clorhídrico diluido (1 volumen de ácido clorhídrico concen-



= 17 =

303372

- trado por 1 parte de agua). Se calienta entonces durante 6 horas a 45° y a continuación se desmenuza la jalea blanca y sólida originada, por medio de un agitador, con 1100 partes de agua y 138 volúmenes de amoníaco concentrado, hasta
5. formar una papilla blanca de pH 8,0. Al cabo de 10 horas de reposo, se filtra y se lava con agua hasta que ya no se perciben en el filtrado iones de cloro. La torta de filtro húmeda se destila azeotrópicamente con benceno hasta que ya no se separa más agua. Se filtra y seca en el secador de
10. vacío a 30°, durante 72 horas, hasta constancia de peso. Se obtienen 172 partes de un polvo blanco, que se muele durante 4 horas en un molino de bolas de porcelana. El polvo pasa por un tamiz de 0,1 mm de luz de mallas y posee un peso a granel de 10 g/100 cc y una superficie interna específica de 322 m²/g.
- 15.

E J E M P L O 15

(M/F = 1/4; concentración, 23%)

- Se procede como en el ejemplo 14, pero empleando
20. 262 partes de agua en lugar de 365; en lugar de 7 partes de aceite de rojo turco, 18,2 partes de una solución acuosa al 25% del dispersante no ionógeno "Emulphor O", empleado en el ejemplo 7; y en lugar de 209 partes de solución acuosa de fosfato monobásico de monoetanolamina, 108 partes. Para acidificar a pH 2,70, se consumen, en lugar de 162 volúmenes de



= 18 =

30

ácido clorhídrico diluido, 127 volúmenes. Se obtienen 191 partes de un polvo blanco y fino, con un peso a granel de 18 g/100 cc y una superficie interna específica de 354 m²/g.

5. EJEMPLO 16

(M/F = 1/4,75; concentración, 16%)

Una mezcla de 126 partes de melamina y 475 partes de solución acuosa de formaldehído al 30% se calienta a 82° con un reactor provisto de agitador y refrigerador de reflujo, lo que hace que se disuelva la melamina. Se enfría hasta 20° la solución límpida e incolora y se la diluye con una solución de 70 partes de una solución acuosa al 10% de un humectante cationactivo, constituido por el clorhidrato de la monooleil-dietiletilendiamina, y 240 partes de fosfato monobásico de monoetanolamina acuoso, al 50%, en 700 partes de agua. A continuación se acidifica con 57,7 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado, hasta que la solución llega a un pH de 3,18, y se calienta durante 6 horas a 45°. Al cabo de 26 minutos, la mezcla reaccional se ha convertido en una pasta blanca; al cabo de 6 horas, es una jalea blanca y sólida. Se desmenuza por medio de un agitador con adición de 2000 partes de agua y 800 partes de amoníaco concentrado y se deja reposar durante la noche. Luego se filtra y se lava con agua hasta que el filtrado está neutro y no se perci-



303372

- ben más iones de cloro. Después de secar en el secador a 80° hasta constancia de peso, se muele durante 3 horas en un molino de bolas de acero y se obtienen 167 partes de un polvo blanco y fino, con una superficie interna específica de 123 m²/g.
- 5.

E J E M P L O 17

(M/F = 1/6; concentración, 18,7%)

- Se calienta a 80° una mezcla de 126 partes de melamina y 600 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%, lo que hace que la melamina se disuelva. Se enfría y se diluye con una solución de 5 partes de un humectante no ionógeno (que constituye el producto de la actuación de 70 moles de óxido de etileno sobre una mezcla de aminas grasas superiores con 16 a 22 átomos de carbono) en 650 partes de agua y con 238 partes de fosfato monobásico de monoetanolamina acuoso al 50%. A continuación se acidifica con 30 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado hasta llegar a un pH de 4,47. Se calienta luego durante 5 horas a 45° y se obtiene una jalea blanca y sólida. La resina de melamina y formaldehído se aísla como en el ejemplo 14, con lo que se obtienen 162 partes de un polvo blanco y fino, con una superficie interna específica de 117 m²/g.
- 10.
- 15.
- 20.



303372

E J E M P L O 18

En una laminadora de dos cilindros se mezclaron 100 partes de caucho natural, 2 partes de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc, 33 partes del polvo de melamina y formaldehído obtenido según el ejemplo 1 (superficie específica, 40 m²/g), 2,5 partes de azufre y 0,8 partes del acelerador de vulcanización "Santocure", puesto en el comercio por la firma Monsanto; "Santocure" es una N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida. Al cabo de 30 minutos de vulcanización a 143°, en las probetas homogéneas obtenidas, de color claro, se comprobaron las propiedades siguientes:

	resistencia a la tracción (según ASTM D 412)	241	kg/cm ²
	módulo a 300% de alargamiento (según ASTM D 412)	109	kg/cm ²
	alargamiento en la rotura (según ASTM D 412)	490	%
15.	dureza Shore A	54	
	peso específico	1,06	
	resistencia al rasgado (según ASTM D 624)	85,0	kg/cm

E J E M P L O 19

(M/F = 1/4; concentración, 22,4 %)

20. Se calienta a 80° una mezcla de 126 partes de melamina y 400 partes de una solución acuosa al 30% de formaldehído, con lo que la melamina entra en solución. Se enfría hasta 20° y se diluye con una solución de 52,4 partes de fosfato



303372

- diamónico en 423 partes de agua y 19,6 partes de una solución acuosa al 25% del dispersante no ionógeno "Emulphor O", empleado en el ejemplo 7, y por último se ajusta el pH a 2,45 con 79,2 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta entonces a 45° durante 5 horas y la jalea blanca y sólida que se origina es desmenuzada, hecha pasta con agua y alcalinizada con amoníaco. Luego se la deja en reposo durante 2 horas y a continuación se la filtra y se la lava con agua hasta que en el filtrado no se perciben más iones de cloro. Se seca a 80° hasta constancia de peso y se desmenuza el producto en un molino de bolas de acero, que se sacude con 50 oscilaciones por segundo durante 20 minutos. El polvo blanco originado pasa por un tamiz de 0,1 mm de luz de mallas y tiene una superficie interna específica de 174 m²/g.

15. E J E M P L O 20

- Se procede como en el ejemplo 19, pero en lugar de 52,4 partes de fosfato diamónico se emplean 52,4 partes de tartrato amónico neutro, y en lugar de 79,2 partes de ácido clorhídrico concentrado se emplean 84,5 partes. El pH ajustado es entonces de 2,29 en lugar de 2,45. Se obtiene un polvo blanco, con una superficie interna específica de 141 m²/g.

E J E M P L O 21

Se proceda como en el ejemplo 15, pero en lugar



22

= 22 =

303372

de mantener, para la gelificación, la solución reaccional a 45° durante 6 horas, se gelifica a 42° durante 24 horas. Se obtiene un polvo blanco, con un peso a granel de 9,3 g/100 cc y una superficie interna específica de 142 m²/g.

5. E J E M P L O 22

Se procede como en el ejemplo 15, pero en lugar de mantener, para la gelificación, la solución reaccional a 45° durante 6 horas, se mantiene la temperatura a 70° durante 6 horas. Se obtiene un polvo blanco, con un peso a granel de 26 g /100 cc y una superficie interna específica de 377 m²/g.

E J E M P L O 23

Se procede como en el ejemplo 15, pero en lugar de mantener, para la gelificación, la solución reaccional a 45° durante 6 horas, se calienta a 140° en una autoclave. En cuanto se llega a dicha temperatura, se vuelve a enfriar hasta la temperatura ambiente. Se obtiene un polvo blanco, con un peso a granel de 6,5 g/100 cc y una superficie interna específica de 238 m²/g.

E J E M P L O 24

20. En una laminadora de dos cilindros, se mezclaron 100 partes de caucho natural, 2 partes de ácido esteárico, 5 partes de óxido de zinc, 30 partes del polvo de melamina y



22 A

393372

- formaldehido obtenido según el ejemplo 17, 3 partes de dietilenglicol, 2 partes del plastificante que con la marca registrada "Circolight Process Oil" suministra al comercio la firma Sun Oil Co. (plastificante que constituye una fracción nafténica del petróleo con punto de inflamación de 165° y que contiene 19% de átomos de carbono aromáticos, 40% de átomos de carbono nafténicos y 41% de átomos de carbono parafínicos), 2,3 partes de azufre, 0,8 partes del acelerador de vulcanización "Santocure", empleado en el ejemplo 18, y 0,3 partes de ditiocarbamato dietílico de zinc. Al cabo de 10 minutos de vulcanización a 143°, en las probetas obtenidas, homogéneas y de color claro, se comprobaron las propiedades siguientes:

	resistencia a la tracción	ASTM D 412	284	kg/cm ²
	módulo a 300% de alargamiento	" D 412	164	kg/cm ²
15.	alargamiento en la rotura	" D 412	470	%
	dureza Shore A		67	
	resistencia al rasgado	" D 624	131	kg/cm
	peso específico		1,06	

E J E M P L O 25

20. 100 partes de cloruro de polivinilo, 45 partes de ftalato de dioctilo, 0,7 partes de laurato de bario, 0,7 partes de laurato de cadmio y 1 parte del polvo de melamina y formaldehido obtenido según el ejemplo 1, que en lugar de molerse durante 30 minutos en el molino de bolas se ha molido 6 ve-



202372

- ces en un molino de pitones, se mezclan en una laminadora de 2 cilindros y se gelifican durante 10 minutos. La lámina, estirada en un espesor de 0,5 mm, tiene aspecto blanco opaco. Una lámina de comparación, que en lugar de 1 parte de polvo
5. de melamina y formaldehído contiene 1 parte de aerogel de ácido silícico con una superficie específica de $380 \text{ m}^2/\text{g}$, es clara y trasparente.

E J E M P L O 26

- 100 partes de cloruro de polivinilo, 45 partes de
10. ftalato de dioctilo, 0,7 partes de laurato de bario, 0,7 partes de laurato de cadmio y 1 parte del polvo de melamina y formaldehído obtenido según el ejemplo 15, que en lugar de molerse durante 30 minutos en el molino de bolas se ha molido 6 veces en un molino de pitones, se mezclan en una
15. laminadora de dos cilindros y se gelifican durante 10 minutos. La lámina, estirada en un espesor de 0,5 mm, tiene aspecto mate, mientras que una lámina de comparación sin polvo de melamina/formaldehído brilla intensamente.

E J E M P L O 27

20. En un molino de bolas se muelen durante 4 horas 108 partes de una torta de prensa con 19,45 % de contenido seco de un polvo de melamina y formaldehído preparado según el ejemplo 1 (superficie específica, $27 \text{ m}^2/\text{g}$) junto con



= 25 =

303072

- 6,3 partes de sodio dinaftilmetendisulfónico y 25,7 partes de agua. Después de diluir con 35 partes de agua, se vacia el molino de bolas. Se obtiene una suspensión acuosa homogénea de finas partículas de materia sólida (tamaño de las partículas, alrededor de 1 micra). Si se añade esta suspensión a
5. una masa de viscosa para hilar, se obtiene por el procedimiento usual de hilatura un hilo de celulosa mateado, con buenas propiedades de solidez. Comparado con un hilo de celulosa mateado con bióxido de titanio en la hilatura, el hilo mateado de acuerdo con este invento no tiene ningún aspecto gredoso.
- 10.

- - - - -



393372

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms.

10437/63 del 23 de Agosto de 1963 y del 9 de Julio

5. de 1964.

1. Procedimiento para la preparación de materias sólidas finamente divididas, insolubles e infusibles, con una superficie interna de más de 10 m²/g, caracterizado por formarse, a base de una solución acuosa de melamina y formaldehído en la proporción molar de 1,5 a 6, a temperaturas entre 0° y 140° C y con valores de pH entre 6 y 0, una fase sólida; por exonerarse ésta, por lo menos en su mayor parte, de las sales inorgánicas; por deshidratarse a temperaturas entre 30 y 160° C; y por desmenuzarse hasta un tamaño medio de partículas inferior a 5 micras.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse a 20-100° la formación de la fase sólida.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse en presencia de una o varias sustancias tensioactivas la formación de la fase sólida.



303372

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse para la preparación de la solución acuosa de partida un condensado previo que se ha preparado a base 1 mol de melamina y 1,5 a 6 moles de formaldehído, a valores de pH entre 5 y 10.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado por efectuarse la deshidratación mediante destilación azeotrópica, con ayuda de un hidrocarburo, o de un hidrocarburo halogenado, que hierva entre 30° y 160° C.
10. 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse la deshidratación mediante secado por pulverización.
15. 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse la deshidratación mediante secado por pulverización.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse en presencia de sustancias tampón la formación de la fase sólida.
20. 9. Procedimiento para la preparación de materias sólidas finamente divididas, insolubles e infusibles.



303372

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de veintiocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación especificada en el índice.

5. Madrid, a 22 de Agosto 1964

CIBA SOCIETE ANONYME

p.a.

JAIME ISERN
p. p.
Jaime Isern