

329991

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 245.221, por METODO DE ABSORBER FORMALDEHIDO GASEOSO PARA OBTENER SOLUCIONES CONCENTRADAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON, S.p.A., domiciliada en MILANO (Italia), Largo G. Donegani, 1-2.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento es una mejora del procedimiento protegido por la patente española de la peticionaria Nº 245.221, presentada en España el 29 de Octubre de 1.958 y relativa a un procedimiento para producir soluciones de urea-formaldehido concentradas, por absorción de formaldehido gaseoso en soluciones acuosas de urea.

5.

Con la expresión "solución de urea-formaldehido concentrada" a que aquí se usa se significa una mezcla de agua, urea, formaldehido y productos de la reacción de urea y formal-

dehido, en la que la concentración de cada componente es tal que la mezcla, en las condiciones ordinarias de almacenamiento, resulta un líquido estable, que no experimenta ningún enturbiamiento ni precipitación aún después de períodos prolongados de tiempo.

En el procedimiento descrito en la patente española Nº 245.221, es esencial actuar a pH de 7 a 9 en las soluciones absorbentes.

El invento que aquí se expone atañe al uso de hexametilentetramina en el procedimiento anterior, para ajustar el pH de las soluciones absorbentes a valores comprendidos en la citada gama, y más precisamente entre 7 y 8,5, sin ninguna variación de las otras condiciones operativas.

Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, conforme al invento aquí expuesto, que empleando hexametilentetramina es posible evitar una desventaja notable que suele afectar a otros agentes alcalinizantes, como por ejemplo los hidratos alcalinos o alcalinotérreos, el bórax, la trietanolamina u otras aminas orgánicas.

Estos agentes conducen a la formación, en las soluciones de urea-formaldehído concentradas, de sales que permanecen en los polvos de moldeo y en los otros productos de condensación que se preparan a partir de dichas soluciones. Estas sales, que se derivan principalmente del ácido fórmico y en ocasiones también de otros ácidos débiles, ejercen, sobre

- todo en el caso de un polvo de moldeo, una acción amortiguadora de los catalizadores ácidos que suscitan el endurecimiento final. A consecuencia de ello, los tiempos mínimos de moldeo se prolongan considerablemente, con repercusión desfavorable sobre la economía de la transformación del polvo de moldeo en artículos manufacturados.
- 5.

- Empleando hexametilentetramina, de acuerdo con este invento, es posible, sorprendentemente, evitar en las soluciones de urea-formaldehído concentradas la formación de sales de efecto amortiguador, y a consecuencia de ello, evitar también su presencia en los polvos de moldeo y en otros productos que se preparan a partir de dichas soluciones.
- 10.

Este efecto, que constituye la principal ventaja de este invento, es digno de una exposición adecuada.

15. Como se sabe, el paso de las soluciones concentradas de urea-formaldehído a resinas aptas para la preparación de polvos de moldeo exige una adición de urea para ajustar las proporciones molares globales de urea:formaldehído a valores de $1:1,3 \pm 1:1,5$, aproximadamente. El polvo de moldeo se obtiene entonces por adición de rellenos, catalizadores y otros aditivos y secado subsiguiente.
- 20.

- Durante la transformación, y en mayor grado durante la etapa de secado, la hexametilentetramina participa de la resina en una forma no completamente conocida y pierde su acción amortiguadora.
- 25.

- Esto es consecuencia del hecho de que la hexametilentetramina, cuando participa de la resina, pierde casi por completo sus características aniónicas. Este comportamiento es distinto del de otras bases orgánicas, como por ejemplo
5. la trietanolamina, que, aunque participen de la estructura de la resina, durante la transformación de solución concentrada a resina, mantienen un caracter aniónico sensible. En este último caso la resina adquiere poder amortiguador y, a causa de ello, los tiempos de moldeo de los polvos experimentan todavía una influencia negativa. Por lo tanto, la
 10. hexametilentetramina manifiesta, sorprendentemente, un comportamiento singular, que la distingue de otros agentes alcalinos. La utilidad de la hexametilentetramina resulta todavía más evidente si se considera su precio bajo y la circunstancia
 15. de que no influye poco ni mucho en las propiedades de los productos a los que se la incorpora.

En la Figura 1 se han anotado las "velocidades" de dos series de resinas de urea preparadas a partir de dos series diferentes de soluciones concentradas de urea-formaldehído.

20. Con la expresión "velocidad" se significa el tiempo mínimo de moldeo, a 140-145°C y con 150 kg/cm², que se requiere para un disco pequeño de 50 mm de diámetro y 3 mm de espesor, a fin de que carezca de protuberancias visibles a simple vista.

- Las indicadas series de soluciones concentradas
25. tienen ambas un contenido de urea total más formaldehído total

- (es decir, urea y formaldehído tanto libres como combinados químicamente) del 80% en peso, y una proporción molar de urea total a formaldehído total de 1:5. Ambas se prepararon según el procedimiento de la patente española de la peticionaria N° 245.221, depositada el 29 de Octubre de 1.958, a partir
5. de un gas que contenía formaldehído y procedía de un reactor de oxidación de metanol, actuando en condiciones operativas diferentes para obtener, para cada una de estas series de pruebas, soluciones con cantidades distintas de formiatos. Las
10. soluciones utilizadas para la primera serie de pruebas se prepararon utilizando hidróxido sódico para neutralizar el ácido fórmico (curva 1); las soluciones utilizadas para la segunda serie de pruebas se prepararon, conforme a este invento, empleando hexametiletetramina para neutralizar el ácido
15. fórmico (curva 2).

- Las abscisas indican la cantidad de HCOOH expresada como porcentaje en peso, a base de la solución concentrada de urea-formaldehído; mientras que las ordenadas indican el tiempo mínimo de moldeo del disco pequeño ("velocidad") en
20. segundos.

- De dichas curvas se desprende que la neutralización del ácido fórmico con hidróxido sódico, durante la preparación de las soluciones concentradas de urea-formaldehído, causa un gran aumento de los tiempos mínimos de moldeo de los polvos de
25. moldeo, con cantidades crecientes del ácido; mientras que la

neutralización con hexametilentetramina permito mantener inalterados los tiempos de moldeo aún con cantidades crecientes del ácido.

La eliminación de las sales que tienen efecto amortiguador, apartándolas de las soluciones concentradas de urea-formaldehído, ha sido ya objeto de estudios.

Los métodos propuestos estriban en operaciones no económicas, que deben realizarse sobre el producto final, en contraste con el procedimiento según este invento, el cual

10. permite obtener directamente soluciones concentradas de urea-formaldehído que no requieren ningún otro tratamiento antes del almacenamiento o el uso.

Por ejemplo, se ha sugerido eliminar las sales percolando las soluciones concentradas de urea-formaldehído a través

15. de resinas cambiadoras de iones. Estos métodos, sin embargo, son antieconómicos y escasamente prácticos.

También se ha sugerido eliminar la acción amortiguadora por adición de ácidos fuertes a las soluciones y eliminación ulterior de los ácidos débiles por medio de calentamiento

20. o con otros recursos. De esta manera, con la formación de sales neutras se evita la acción amortiguadora y la prolongación consiguiente de los tiempos mínimos de moldeo. Sin embargo, la dosificación exacta de la cantidad de ácido necesaria presenta cierta dificultad. En la práctica, o bien

25. se obtienen soluciones de resina ácidas, cuyo secado origina muchos problemas, o bien se usa un defecto de ácido fuerte, con

la consiguiente permanencia del efecto amortiguador. Además, la presencia de sales neutras solubles tienen repercusión desfavorable sobre las características eléctricas de los polvos de moldeo.

5. Las cantidades de hexametilentetramina que se emplean para ajustar a los valores deseados al pH de las soluciones absorbentes pueden variar mucho respecto a la acidez de dichas soluciones; sin embargo, se ha descubierto que cantidades aún relativamente elevadas de hexametilentetramina no influyen en ningún grado ni en la estabilidad de los productos finales ni en las propiedades de los polvos de moldeo obtenidos de ellos, ni, sobre todo, en la cinética del endurecimiento.

15. En el procedimiento de acuerdo con este invento se puede usar corrientemente hexametilentetramina en cantidad de 1 a 3% aproximadamente, en peso, respecto al producto final, sin que se altere el comportamiento de la cinética de resinificación del polvo de moldeo obtenido de dicho producto final.

20. Según este invento, la hexametilentetramina puede añadirse en forma seca o en solución acuosa, en una o más de las etapas de absorción del procedimiento descrito en la patente española Nº 245.221.

25. Alternativamente, es posible añadir amoníaco líquido o gaseoso, o sus soluciones acuosas, en una o más de las etapas

anteriores, para formar directamente en ellas hexametilente-tramina por reacción del amoníaco con el formaldehído que esté presente.

- A continuación se exponen algunos ejemplos de la práctica de este invento, sin que impliquen, sin embargo, limitación de su alcance.
- 5.

E J E M P L O 1.

10. Un gas procedente de una planta de oxidación de metanol (284 m³ normales por hora) y que contiene formaldehído (23 kg/h), vapor de agua (22 kg/h) y materias inertes, se lava continuamente, en contracorriente, con una solución acuosa de urea (26 kg/h) que tiene una concentración de 38,5% en peso, en dos columnas de absorción conectadas en serie.
- 15.

- La primera columna atravesada por el gas está empacada con anillos Raschig, mientras que la segunda es una columna provista de 15 placas que tienen casquetas del burbujeo. El gas atraviesa las dos columnas de abajo a arriba y se descarga a la atmósfera por la parte superior de la columna de placas, después de haber cedido a la solución de absorción (en cantidad casi cuantitativa) todo el formaldehído que continua.
- 20.

- La solución absorbente de urea se alimenta a la parte superior de la columna de placas, atraviesa dicha columna de arriba abajo, enriqueciéndose así con formaldehído, y luego
- 25.

pasa a la parte superior de la columna empacada. La solución que se recoge al pie de la columna empacada se descarga en parte de la planta como producto final y en parte se recicla a la cima de la citada columna por medio de una bomba.

5. A causa del gran caudal de paso de dicha reciclización (alrededor de 1500 kg/h), la composición de la solución de absorción permanece prácticamente constante en todos los puntos de la columna empacada.

10. Al circuito de reciclización (que es externo respecto, a la columna) se añade continuamente, por medio de una mezcladora estática, una pequeña cantidad (2 kg/h) de una solución acuosa de hexametilentetramina, que tiene una concentración de 35% en peso, con el fin de mantener a 8,0 aproximadamente el pH de la solución de absorción.

15. Un refrigerador de agua, situado en el mismo circuito de reciclización de la solución de la columna empacada, permite controlar la temperatura de absorción. Unos serpentines refrigerantes situados en la columna de placas permiten controlar también la temperatura en este aparato.

20. La solución de absorción que se halla en la columna empacada y que circula por ella contiene 46,9% en peso de formaldehído, 20,4% en peso de urea, 1,4% en peso de hexametilentetramina y 31,3% en peso de agua.

25. 49 kg/h de esta solución se descargan continuamente de la planta, como ya se ha dicho, constituyendo así el producto

final.

- El gas sale de la columna empacada a unos 55°C, prácticamente en equilibrio térmico con la solución de recirculación que entra. Contiene todavía formaldehído (alrededor de 5 kg/h)
5. y vapor de agua (alrededor de 24 kg/h). En la columna de placas se le vuelve a enfriar hasta unos 48°C y en dicho aparato cede el formaldehído residual sin prácticamente ninguna condensación de agua. Esto se debe al hecho de que, a dichas temperaturas, la presión de vapor del agua sobre la solución de la
10. columna empacada y la presión de vapor del agua sobre la solución de la placa superior de la segunda columna son iguales una a otra. La solución que sale del pie de la columna de placas contiene por lo tanto agua (16 kg/h), urea (10 kg/h) y formaldehído (5 kg/h).
15. No hay necesidad de añadir hexametilentetramina o la columna de placas, dado que la urea libre mantiene espontáneamente en valores alcalinos el pH de las soluciones presentes en dicho aparato.
- La solución que se halla en la columna empacada y
20. que recircula por ella, permaneciendo en ella un promedio de 6,5 horas a unos 55°C, es muy estable. Cuando se la descarga de la planta como producto final, se la puede guardar a la temperatura ambiente por más de 6 meses sin turbiedad.
- La solución que sale del pie de la columna de placas
25. se halla en tales condiciones de concentración y temperatura

que no manifiesta turbiedad por 3 a 4 horas por lo menos. Sin embargo, permanecce en la planta solo 1/2 hora.

Emplicando como producto final la solución concentrada descarga de la planta, se prepara, por adición de urea y

5. agua, un jarabe que tiene una proporción molar de urea total a formaldehido total de 70% en peso, aproximadamente.

El producto así obtenido se mezcla con alfa-celulosa en cantidad de 30 partes de celulosa por 70 partes en peso de resina (seca).

10. La imbibición y la desfibración de la celulosa se efectúan en una mezcladora. Se añade el catalizador y se seca el producto en una estufa, hasta obtener una fluidez de 150, determinada con el método que se indica más adelante; Se pulveriza el producto y se añaden los pigmentos.

15. Luego se mide la velocidad del producto por moldeo de un pequeño disco de 50 mm de diámetro y 3 mm de espesor, a 140-145°C, con presión de 150 kg/cm². El tiempo mínimo de moldeo necesario para obtener un disco exento de protuberancias ("velocidad") es de 55 segundos. Un polvo de moldeo

20. preparado en las mismas condiciones a partir de una solución alcalinizada con NaOH tiene una "velocidad" de 85 segundos.

La fluidez se determina con el método del disco.

El aparato utilizado consta de:

- a) una prensa autónoma de 40 toneladas de potencia,
25. b) un molde constituido por dos discos cromados, de 245 mm

- de diámetro, en los que una serie de siete ranuras circulares concéntricas está conectada por dos canales diametrales que son ortogonales entre sí. En la zona circular que está comprendida entre el segundo y tercer canal,
5. a partir del centro, existen cuatro circulitos situados en dos diámetros perpendiculares.

Las condiciones de moldeo son:

- temperatura $145 \pm 2^{\circ}\text{C}$
- tiempo 60 segundos
- 10. - potencia efectiva de la prensa $40 \pm 2,5$ toneladas
- velocidad de cierre de la prensa 0,25 cm/segundo.

- 50 g del material en oxanon se cargan en el molde, que luego se cierra. Por acción del calor y la presión, el polvo de moldeo asume la forma de un disco delgado, de superficie más o menos grande. Este disco se deja luego enfriar
15. hasta la temperatura ambiente.

A continuación se mide el espesor de las láminas en el interior de los cuatro circulitos que se han descrito anteriormente.

20. La fluidez se deduce de la suma de las medidas de los espesores de las láminas dentro de los cuatro círculos, expresado en centésimas de milímetro.

EJEMPLO 2.

En la planta descrita en el Ejemplo anterior, la alimentación de 2 kg/h de la solución de hexametilentetramina al 35% se reemplaza por la alimentación de 0,34 kg/h de NH_3 gaseoso al fondo de la columna empacada. El amoníaco, reacciona completamente con el formaldehído que se halla en la columna, formando así hexametilentetramina, lo que lleva a un valor de 8,0 aproximadamente el pH de la solución existente en la columna empacada y que se recircula por ella.

Manteniendo prácticamente constantes las otras condiciones operativas que se han descrito en el Ejemplo 1, la composición de la solución que está presente y se recircula por la columna empacada se varía como sigue:

formaldehído: 46,7% en peso; urea: 21,1% en peso; hexametilentetramina: 1,5% en peso; agua: 30,7% en peso.

De la planta se descargan como producto final 47,3 kg/h de dicha solución.

Con este producto se prepara, por adición de urea y agua, un jarabe que tiene una proporción molar de urea total a formaldehído total de 1:1,5 y un contenido de urea total + formaldehído total de 70% en peso, aproximadamente.

Con este jarabe se prepara, procediendo con las nis-

mas modalidades que se han descrito en el Ejemplo 1, un polvo de moldeo. El tiempo mínimo de moldeo del producto, para obtener un disco pequeño exento de protuberancias ("velocidad"), es de 55 segundos.

= : =

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana núm. prov. 7401, depositada el 27 de Julio de 1.965.

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 245.221, por Metodo de absorber formaldehído gaseoso para obtener soluciones concentradas, esencialmente para producir soluciones acuosas, concentradas y estables, de formaldehído, urea y sus productos de reacción, por absorción de formaldehído gaseoso
10. en soluciones acuosas de urea, caracterizadas por usarse hexametilentetramina para ajustar el pH de las soluciones absorbentes a valores comprendidas entre 7 y 8,5, siempre conforme al invento antes citado.
15. 2. Mejoras según la reivindicación precedente, caracterizadas en que la cantidad necesaria de hexametilentetramina se forma directamente en la planta de absorción por adición de amoníaco el cual reacciona con el formaldehído presente.

3. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 245.221, por Método de absorber formaldehído gaseoso para obtener soluciones concentradas.

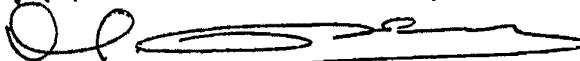
Según se describe y reivindica en la presente memoria
5. que consta de 16 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de una lámina de dibujos.

Barña para Madrid, a 26 JUL. 1966

P. a.

JAIME ISERN

P. P.



Firmado: M.^a LUISA ISERN CUYAS

329991

(2.239)

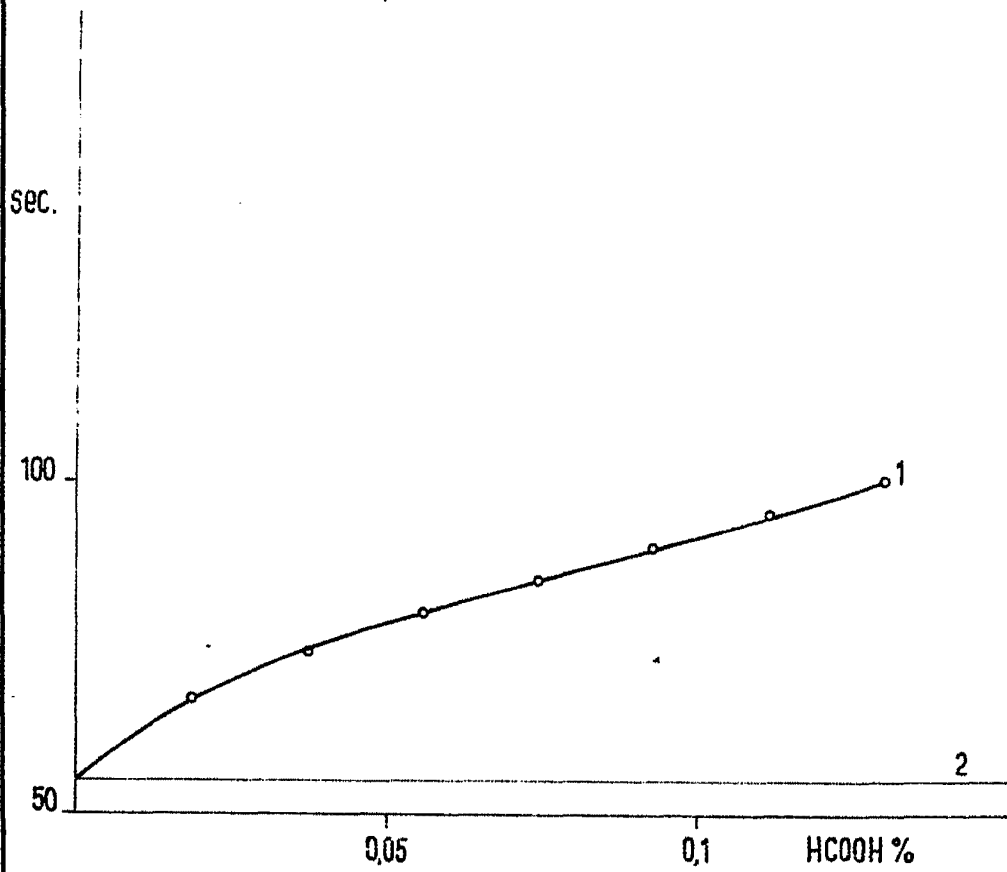


fig. 1

26 MAR 1935

Madrid. Jaime Isern

J.I.

firmado: LUIS REY-PADILLA