

Case 6853/K

|                     |
|---------------------|
| SECCION TECNICA     |
| CLASIFICACION F. C. |
| CLASE <u>C. 08</u>  |
| SUBCLASE <u>6</u>   |



C E R T I F I C A D O

D E

A D I C I O N

383547

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUMERO 365.005 por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIAS SOLIDAS A BASE DE PRODUCTOS RETICULADOS DE POLICONDENSACION DE UREA Y FORMALDEHIDO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA /(Suiza)

=.=

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la solicitud de patente principal española nº 365.005 se reivindica un procedimiento para la preparación de materias sólidas muy dispersas, de partículas aproximadamente esféricas y con diámetro

5. medio menor de 1000 angstroms, a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehido, el cual se caracteriza por transformarse en un gel reticulado la solución acuosa de un precondensado de urea y formaldehido en presencia de un coloide protector, por

10. adición de ácido sulfamínico o de un hidrosulfato amónico

= 2 =  
383547



soluble en agua, de la fórmula general



en la que

- R significa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no merme la solubilidad en agua (como, en particular, un radical alquílico, cicloalquílico, hidroxialquílico, aralquílico o arílico),
5. empleando una relación molar de formaldehído: urea superior a 1 a lo más tardar en el momento de la formación del gel; desmenuzarse el gel obtenido, secársele y desaglomerársele.
10. Los productos del procedimiento, que constan de partículas primarias aproximadamente esféricas, poco aglomeradas y de diámetro inferior a 1000 angstroms, sirven sobre todo para el refuerzo de los elastómeros, como el caucho natural o el caucho sintético.
15. Se ha descubierto además que se obtienen productos igualmente dispersos con interesantes propiedades técnicas, constituídos por resina reticulada de urea y formaldehído, si el procedimiento de la patente principal se realiza de manera análoga en todo, pero en ausencia de coloide protector.
- 20.

Los productos que se obtienen por este procedimiento modificado están, a diferencia de los productos

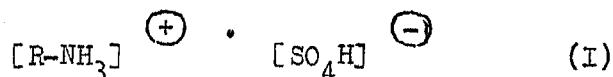
383547



preparados por el procedimiento de la patente principal, más intensamente aglomerados y hasta sinterizados y constan de partículas primarias de tamaño medio  $\leq 1$  micra.

5. Los productos de esta índole tienen buena aptitud, por ejemplo, como pigmentos blancos, materiales de vehículo para productos químicos agrícolas y para la depuración de las aguas residuales.

10. Objeto del invento que aquí se expone es por tanto un procedimiento para la preparación de materias sólidas muy dispersas, constituidas por partículas primarias de diámetro medio no superior a 1 micra, a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehído, caracterizado por transformarse en un gel reticulado la solución acuosa de un precondensado de urea y formaldehído, en ausencia de coloi-  
15. de protector y por adición de ácido sulfamínico o de un hidrosulfato amónico soluble en agua, de la fórmula



en la que

20. R significa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no merme la solubilidad en agua (como, en particular, un radical alquílico, cicloalquílico, hidroxialquílico, aralquílico o arfílico),  
25. y empleando una relación molar de formaldehído:urea que

383547



no sea superior a 1,2 a lo más tardar en el momento de la formación del gel; y por desmenuzarse el gel obtenido, secarse y desaglomerarse.

5. Si se quiere, se puede preparar primeramente un precondensado de urea y menos de la cantidad total necesaria de  $\text{CH}_2\text{O}$  (por ejemplo, 1 mol de  $\text{CH}_2\text{O}$  por 1 mol de urea) y no añadir la cantidad restante de formaldehído hasta la gelificación consecutiva.

10. Pero de conveniencia se emplea ya en la preparación del precondensado más de 1,2 moles, y preferentemente alrededor de 1,5 moles, de formaldehído por 1 mol de urea. El empleo de más de 2 moles de formaldehído por 1 mol de urea no es ciertamente inoperante, pero resulta antieconómico.

15. El precondensado se prepara de la manera más conveniente en el intervalo de pH entre 6 y 9 y en el intervalo de temperatura entre 40 y 100°C. El tiempo de reacción debe ser de conveniencia de tal extensión que la mayor parte del formaldehído (alrededor del 90%)  
20. tenga oportunidad de reaccionar con la urea; pero no tan extenso que la tolerancia del precondensado para el agua se vuelva tan pequeña que ya no resulte posible su mezcla homogénea con la solución de ácido. Las temperaturas relativamente altas y los índices de pH relativamente bajos conducen con mayor brevedad al grado de policondensación deseado.  
25.



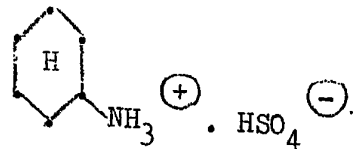
383547

La formación del gel se suscita por mezcla del precondensado con una solución de ácido amidosulfónico o de hidrosulfatos amónicos, eventualmente substituidos, a temperaturas entre la del ambiente y 100°C. Si se han

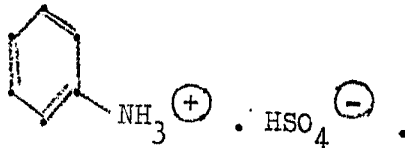
- 5. escogido correctamente la acidez y la temperatura, la formación del gel se inicia en pocos segundos. Hay que procurar, pues, la mixturación intensa y breve del precondensado y la solución de ácido: una mixturación continua de ambas soluciones es para ello particularmente conveniente. La formación del gel es ligeramente exotérmica; pero la capacidad calórica de la mezcla reaccional basta plenamente, aún en condiciones adiabáticas, para absorber el calor de la reacción, que normalmente causa un ascenso de temperatura de 10 a 15°C.

- 15. Ejemplos de hidrosulfatos amónicos, eventualmente substituidos, de la fórmula (I) son, además de  $\text{NH}_4^{(+)}$ .  $\text{HSO}_4^{(-)}$ ;  $\text{CH}_3\text{-NH}_3^{(+)}$ .  $\text{HSO}_4^{(-)}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^{(+)}$ .  $\text{HSO}_4^{(-)}$ ;  $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_3^{(+)}$ .  $\text{HSO}_4^{(-)}$ ;

20.



y



25.

= 6 =

383547



Cuando la basicidad del componente amínico es demasiado grande, resulta conveniente agregar un poco de ácido sulfúrico excedente a la solución de sal amónica.

- A pesar de su gran contenido de agua, el gel
5. es estable en la forma. Se le desmenuza con facilidad, por ejemplo mediante una extrusora o un granulador cortante. El gel desmenuzado debería de conveniencia exonerarse de la cantidad principal, a lo menos, del ácido catalizador por lavado con agua y/o tratamiento con álcali. Normalmente,
10. para la elaboración final se procede después del desmenuzamiento a ajustar el gel a neutralidad en suspensión acuosa, separarlo luego por filtración o centrifugación y eventualmente lavarlo, para eliminar la sal inorgánica. Después del secado y el enfriamiento, se desaglomera el
15. producto de policondensación sólido, infusible e insoluble, con ayuda de un molino de percusión o de chorro.

- En la reacción de policondensación, ya sea en el estadio de la precondensación, ya sea en el de la formación del gel, pueden hacerse participar, además de
20. la urea, otros compuestos capaces de formar con el formaldehído resinas de policondensación. En calidad de tales compuestos entran en cuenta principalmente los formadores de aminoplastos, como la tiourea, la diciandiamida, la melamina, la benzoguanamina y la anilina; pero también son
25. aptos el fenol y los alquilfenoles. Asimismo puede reempla-

383547



zarse en parte el formaldehído por otros aldehídos, como aldehído acético, acroleína, aldehído crotonico, aldehído benzoico, glioxal y furfurool.

5. Con este tipo de modificación se tiene la posibilidad de cambiar la estructura y la reactividad superficial de estos productos de policondensación reticulados y muy dispersos y de adaptarlos de esta manera a fines específicos de empleo.

10. Además de servir de pigmentos, materias de vehículo o agentes de adsorción, los productos obtenidos por el procedimiento de este invento son aptos también como materias de relleno reforzantes para los elastómeros (como los cauchos naturales o sintéticos).

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

#### EJEMPLO 1

20. Se ajustan a pH 7,5 con lejía sódica diluída 750 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 % y se calienta a 70°C. Luego se añaden 300 partes de urea y se condensa por tres horas a 70°C y con pH 7,5.

La solución de precondensado así obtenida se enfría hasta 30°C y se mezcla rápidamente con una solución de 16 partes de ácido sulfamínico en 100 partes

8  
383547



- de agua, que igualmente se ha calentado a 30°C. La formación de gel se inicia rápidamente y la temperatura se remonta hasta unos 60°C (concentración en la gelificación: 45 %). Se deja el gel a esta temperatura por tres
5. horas, se le desmenuza en un granulador, se le suspende en una cantidad 1 a 2 veces mayor de agua y se neutraliza con una solución acuosa al 10% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Luego se separa el producto por succión, se le lava, se le seca a 110°C durante 24 horas en corriente de aire y, después del enfriamiento,
10. se le muele en un molino rápido de pitones. Se obtienen 382 partes (lo que corresponde a un rendimiento de 1,27 kg por 1 kg de urea incluida) de un polvo blanco de libre derrame y con las propiedades siguientes:
- |     |                          |      |                   |
|-----|--------------------------|------|-------------------|
|     | Superficie específica    | 60,7 | m <sup>2</sup> /g |
| 15. | Peso específico aparente | 143  | g/litro           |

#### EJEMPLOS 2 a 4

- Procediendo en todo lo demás exactamente igual que en el ejemplo anterior, se condensa sin embargo una solución acuosa más diluida, para lo cual se añaden
20. a la mezcla de 300 partes de urea y 750 partes de solución acuosa de  $\text{CH}_2\text{O}$  al 30% las cantidades de agua que se indican para cada caso en la tabla que sigue. El rendimiento y las propiedades del polvo de libre derrame que se obtiene están anotadas asimismo en esta tabla.



383547



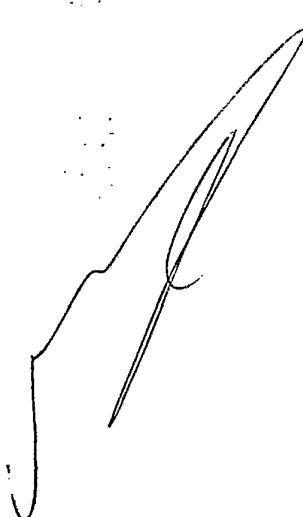
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 13829/69 del 12.9.69.

- 5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 365,005, por "Procedimiento para la preparación de materias sólidas a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehído" en especial para la preparación de materias sólidas muy dispersas, constituidas por partículas primarias de diámetro medio no superior a 1 micra, a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehído, caracterizado por convertirse en un gel reticulado la solución acuosa de un precondensado de urea y formaldehído, en ausencia de coloide protector y por adición de ácido sulfamínico o de un hidrosulfato de amonio soluble en agua de
- 10. la fórmula
- 15. 
$$R-NH_3^+ \cdot SO_4H^-$$

en la que

- 20. R significa un átomo de hidrógeno o un radical orgánico que no merme la solubilidad en agua (como, en particular, un radical alquílico, cicloalquílico, hidroxialquílico, aralquílico o arílico),



383547

383547



empleando una relación molar de formaldehído:urea que a lo más tardar en el momento de la formación del gel no sea superior a 1,2, y por desmenuzarse el gel obtenido, secársele y desaglomerársele.

5. 2. Mejoras, según la reivindicación 1, caracterizadas por emplearse la solución acuosa de un precondensado que se ha obtenido por precondensación de más de 1,2 moles de formaldehído con 1 mol de urea.

10. 3. Mejoras, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por emplearse la solución acuosa de un precondensado que se ha obtenido por precondensación de 1,5 moles aproximadamente de formaldehído con 1 mol de urea.

15. 4. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por emplearse la solución acuosa de un precondensado que se ha preparado por precondensación de los componentes de reacción en el intervalo de pH de 6 a 9 y en el intervalo de temperatura de 40 a 100°C.

20. 5. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por emplearse la solución acuosa de un precondensado que se ha obtenido por reacción de los componentes durante un intervalo de tiempo medido de modo que, aún habiendo reaccionado con la urea la mayor parte del formaldehído, la compatibilidad en agua del precondensa-

383547



do es todavía suficientemente grande para permitir su mezcla homogénea con una solución del ácido sulfamínico o del hidrosulfato de amonio.

5. 6. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por efectuarse la formación del gel mediante mezcla de la solución acuosa del precondensado con una solución acuosa del ácido sulfamínico o del hidrosulfato de amonio, en el intervalo de temperatura de 20 a 100°C, y preferentemente de unos 30 a 70°C.
10. 7. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en que el gel desmenuzado se exonera de la mayor parte, a lo menos, del ácido catalizador por lavado con agua y/o tratamiento con álcali.
15. 8. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas en que, después de la desmenuzación, el gel obtenido se suspende en agua, se neutraliza, se deshidrata y por último se desaglomera.
20. 9. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas por desaglomerarse mediante un molino rápido de pitones el producto de policondensación seco.
10. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas en que en la preparación del precondensado de urea y formaldehído se hace participar en la reacción

383547



de precondensación, además de la urea, otro compuesto más, a lo menos, capacitado para formar con el formaldehido resinas de policondensación, como en particular la tiourea, la diciandiamida, la melamina, la benzoguanamina, la anilina, el fenol o los alquilfenoles.

5. 11. Mejoras, según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas por añadirse a la solución acuosa del precondensado de urea y formaldehido, antes de la gelación, un compuesto capacitado para formar con el formaldehido resinas de policondensación, como en particular urea, tiourea, diciandiamida, melamina, benzoguanamina, anilina, fenol o alquilfenoles.

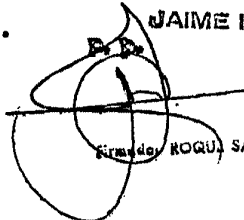
10. 12. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 365.005 por "Procedimiento para la preparación de materias sólidas a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehido".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Septiembre de 1970

p.a.

JAIME ISERN

  
Firmado: ROQUJ SANZ HERRERO

