

CASE 6854/K

383716



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B 608</u>
SUBCLASE <u>G</u>

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 POROSAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para la preparación de materias sólidas porosas, que presentan gran superficie interna, superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehído, caracterizado por ajustarse a pH de 0 a 4, mediante adición de un ácido de Brønsted que tenga una constante de disociación no inferior a 1.10^{-6} , la solución acuosa de urea y formaldehído o de un precondensado de urea y formaldehído, de modo que se forme una precipitación insoluble e infusible, constituida por producto de condensación polímero, siendo la relación molar de

5.

10.

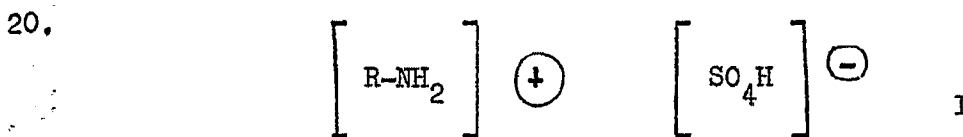
383716



formaldehido : urea, a lo más tardar en el momento de la precipitación, de 0,5 a lo menos y 1,2 a lo sumo, y preferentemente de 0,5 a lo menos y 1,0 a lo sumo, y por separarse la precipitación obtenida y secarse ésta.

- 5. Como ejemplos de ácidos de Brönsted con una constante de disociación 10^{-6} , cabe señalar: el ácido fórmico, el ácido acético, los ácidos cloroacéticos, el ácido acrílico, el ácido oxálico, el ácido cloroacéticos, el ácido maleico, el ácido tartárico, el ácido cítrico,
- 10. el ácido sulfuroso, el ácido nítrico, el ácido fosfórico, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico. Los ácidos fuertes, como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, pueden utilizarse también en forma de sus sales amónicas o amínicas, o en forma
- 15. de mezclas de estas sales con los ácidos libres.

Aptitud especialmente buena tienen el ácido sulfamínico (ácido amidosulfónico, H_2N-SO_3H) y los hidrosulfatos amónicos, solubles en agua, de la fórmula general



en la que

- 25. 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).

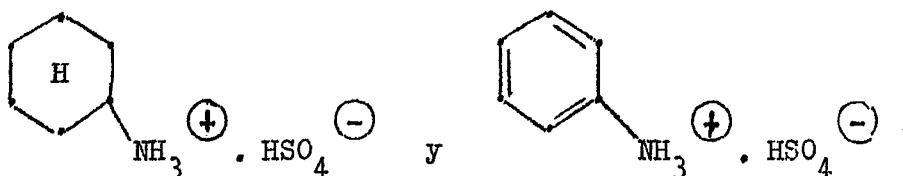
Ejemplos de tales hidrosulfatos amónicos

383716



de la fórmula (I), eventualmente substituidos, son, además de NH_4^+ . HSO_4^- ; $\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$. HSO_4^- ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_3^+$. HSO_4^- ; $\text{HO - CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$. HSO_4^- ;

5.



10.

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

La formación del precipitado insoluble de producto polimérico de condensación de formaldehído y urea puede rea-

15.

lizarse en presencia de sustancias tensioactivas (tensiu-ros) o de coloides protectores. Estos agentes suscitan en muchos casos un aumento de la superficie específica. La

substancia tensioactiva puede ser tanto iónica como no iónica. En calidad de representantes ionógenos de esta

20.

clase de materias cabe citar, por ejemplo: las bases amónicas cuaternarias cationactivas o los sulfatos o sulfonatos de alcohol graso anionactivos, los sulfonatos de

alquilarilo, las sales de ésteres de ácido sulfosuccínico y los sulfatos de monoglicérido; y en calidad de repre-

25.

sentantes no ionógenos, por ejemplo; los éteres poliglicólicos de alcoholes grasos o alquilfenoles. Por coloides protectores se entienden en este aspecto las materias macromoleculares solubles en agua que aumentan intensamente la viscosidad de las soluciones acuosas. Representantes



383716

- típicos de esta clase de compuestos son la sal sódica de la carboximetilcelulosa, la metil-, etil- y beta-hidroxi-etil-celulosa, el alcohol polivinílico y los polímeros y copolímeros solubles en agua del ácido acrílico o del ácido metacrílico. Las concentraciones en las que las sustancias tensioactivas y/o los coloides protectores despliegan la acción óptima dependen de su estructura química y de su peso molecular. Por lo general, estas sustancias son eficaces en cantidades entre 0,1 y 10 % en peso, y preferentemente entre 0,5 y 5% en peso, respecto al peso de urea y formaldehído.

- Son factibles muchas modalidades de realización del procedimiento de este invento; Para mayor conveniencia, se mezcla con la solución acuosa de ácido, a temperaturas entre la del ambiente y 100° C, una solución acuosa que contiene la urea y el formaldehído en la proporción molar necesaria o un precondensado de ambos componentes. La solución acuosa del precondensado se prepara normalmente en el intervalo de pH de 6 a 9 y en el intervalo de temperatura de 40 a 100° C. El tiempo de reacción debe ser de conveniencia tal que la mayor parte del formaldehído (alrededor del 90 %) 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 la mezcla homogénea del precondensado con la solución de ácido. Las temperaturas relativamente altas y los índices de pH relativamente bajos conducen más brevemente al grado de policondensación deseado. Si se quiere,

383716



se puede preparar primeramente un precondensado de urea y menos de la cantidad total utilizada de CH_2O y añadir la cantidad restante de formaldehído durante la precipitación consecutiva.

5. La substancia tensioactivas y/o el coloide protector pueden hallarse en una de las dos soluciones acuosas o en ambas. Para las substancias sensibles a los ácidos, es mejor añadirlas a la solución de urea y formaldehído. La mixturación de ambas soluciones puede efectuarse instilando con agitación una de las soluciones en la otra. Pero también es posible mezclar rápidamente ambas soluciones entre sí y dejarlas reposar a temperatura más alta para que se complete la reacción.

15. En la reacción de policondensación, ya sea en el estadio de la precondensación, ya sea en el de la precipitación, pueden hacerse participar, además de 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 di-ciandiamida, la melamina, la benzoguanamina y la anilina; pero también son aptos el fenol y los alquilfenoles.

20. Asimismo puede reemplazarse en parte el formaldehído por otros aldehídos, como aldehído acético, acroleína, aldehído crotónico, aldehído benzoico y glioxal.

25. Para la mayoría de los fines de empleo es ventajoso, pero no indispensable, neutralizar el precipitado polimérico. Sirven para ello NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la solución acuosa amoniacal. La mayoría de las

383716



veces no es preciso lavar el precipitado polimérico. El secado se realiza de la mejor manera en corriente de aire caliente. Para tiempos de contacto breves, pueden, utilizarse temperaturas de secado muy altas (hasta 500° C).

5. Para muchos fines de aplicación resulta ventajoso desmenuzar el producto deseado. A tal fin sirven los molinos de pitones, los molinos de mazos, los molinos de batidor en cruz, los molinos de chorro de aire y los molinos de bolas. Los productos del procedimiento no están constituidos por partículas individuales esféricas más o menos aglomeradas sino por estructuras porosas irregulares. El tamaño de estas estructuras queda determinado por la operación mecánica de desmenuzamiento y por lo tanto no es muy inferior a 1 micra. La superficie específica (cuya mayor parte está constituida por la superficie interna, dispuesta en forma de poros, surcos y huecos interiores) alcanza hasta 300 m²/g.
- 10.
- 15.

A causa de esta estructura y del tamaño de la superficie interna, estos polímeros sirven como agentes de adsorción, por ejemplo para la depuración de las aguas residuales. Son aptos además como pigmentos blancos.

20.

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

25.

Ejemplo 1

Se ajustan a pH 7 con lejía sódica diluída 500 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 % y se calienta a 50° C. Se añaden 300 partes de urea y se condensa durante tres horas a pH y 50° C.

383716



La solución obtenida de precondensado se instila rápidamente y agitando en una solución calentada a 70° C, de la composición siguiente:

- 16 partes de ácido sulfamínico,
- 5. 50 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 % y
- 1705 partes de agua desionizada.

- Durante la instilación de la solución del precondensado, se forma un precipitado polimérico. Al final
- 10. de la instilación el pH es de 1,5. Se deja proseguir la reacción por 6 horas a 70° C y agitando, se neutraliza en el matraz agitador con una solución acuosa de Na₂CO₃ al 10 %, se separa por centrifugación, se lava con agua, se seca a 80° C durante 24 horas y se muele durante 2 horas
 - 15. en el molino de bolas Steinzeug.

Se obtienen 353 partes (lo que corresponde a un rendimiento de 1,17 kg por kg de urea incluida) de un polvo blanco, de libre derrame y con 118 m²/g de superficie específica.

20. Ejemplos 2 a 6

- Se procede en lo demás exactamente igual que en el Ejemplo 1, pero se instila la solución del precondensado en una solución acuosa que, además de las 16 partes de ácido sulfamínico, las 50 partes de CH₂O acuoso al
- 25. 30 % y las 1705 partes de agua desionizada, contiene cada vez 9 partes de la substancias tensioactivas o los coloides protectores que se indican en la tabla I que sigue. El rendimiento y las propiedades del polvo de libre derrame obtenido como producto final figuran en la tabla 1 que sigue.

383716



TABLA 1

Ejem plo Nº	Substancia tensioactiva o coloide protectora		Rendimiento		Superficie específica m ² /g	
	partes		Partes	Kg por 1 kg de urea		
5.	2	9,0	sulfato sódico de laurilo	313	1,04	284
10.	3	9,0	$C_{17}H_{33}CO;NH(CH_2)_3$	331	1,115	244
	4	9,0	$N(CH_3)_2$ humectante del E- jemplo 3, cuater- nizado con sulfa- to de dimetilo			
	5	9,0	carboximetilcelu- losa sódica	347	1,155	258
15.	6	9,0	alcohol poliviní- lico	337	1,12	302

Ejemplo 7

20. En una solución de 25 partes de ácido sul-
fúrico en 1425 partes de agua, se instila a 70°C y
agitando una solución de precondensado preparada según
las indicaciones del Ejemplo 2. Inmediatamente se forma
un precipitado. Cuando todo el precondensado está ya aña-
dido, el pH es de 1,2. Se deja proseguir la reacción a
25. 70° C por 6 horas y luego se enfría hasta la temperatu-
ra del ambiente, se neutraliza, se filtra, se seca en
corriente de aire a 120° C durante 24 horas y se muele
en un molino rápido de pitones.

Se obtienen 352 partes (lo que corresponde
a un rendimiento de 1,17 kg por kg de urea introducida)

383716



de un polvo blanco, de libre derrame y con las características siguientes:

	Superficie específica:	252 m ² /g
5.	Peso específico aparente:	273 g/litro
	porciones volátiles:	6,9 %

Ejemplo 8

Se prepara una solución de la composición siguiente:

10.	Agua desionizada:	1700 partes
	Sulfato sódico de laurilo:	11,76 partes
	Formaldehido al 30 %	560 partes
	Urea:	420 partes

15. Se ajusta el pH a 7 con lejía sódica acuosa y se condensa a pH 7 y 70° C durante 3 horas.

A la solución de precondensado obtenida se añade a gotas y agitando una solución de 88,5 partes de dihidrato de ácido oxálico en 160 partes de agua.

20. Se forma un precipitado polimérico, La reacción consecutiva y la elaboración final se desarrollan exactamente igual que en el Ejemplo 7.

Se obtienen 418 partes (lo que corresponde a un rendimiento de 0,99 kg por 1 kg de urea incluida) de un polvo blanco, de libre derrame y con las características siguientes:

25.	Superficie específica (m ² /g)	177
	Peso específico aparente (g/litro)	198
	Porciones volátiles (%)	1,5



TABLA 2 (Continuación)

Ejemplo nº	9	10	11	12	13	14	15	16
Relación molar de CH_2O /urea	0,5	0,66	0,75	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
Rendimiento partes Kg por Kg de urea	106	146	170	175	192	208	210	211
Superficie específica (m^2/g)	31,7	90	92,4	153	138	171	151	78,5
Peso específico aparente (g/litro)	205	203	205	215	247	253	291	267
Porciones volátiles en el producto final (%)	2,70	2,0	4,6	2,8	3,2	3,3	3,5	4,3

Ejemplos 17 a 20

La serie de ensayos que sigue muestra la influencia de la concentración de los formadores de polímero, durante la precipitación, en las propiedades de los polímeros porosos de urea-formaldehído:

Las preparaciones para las soluciones de precondensado, cuya composición puede verse en la tabla que sigue, se condensan cada vez a 70° C y con pH 7 durante tres horas. Cada solución de precondensado se mezcla a 50° C con una solución de 16 partes de ácido sulfamínico en 100 partes de H_2O . La reacción ulterior y la elaboración final de la mezcla de reacción se efectúan exactamente



383716

igual que se ha descrito para los Ejemplos 9 a 16. No obstante, el material se muele una sola vez en el molino de pitones. Las preparaciones, el rendimiento y las características de los productos finales se exponen en la tabla

5. 3 que sigue.

TABLA 3

Ejemplo nº	17	18	19	20	
10.	<u>Preparación:</u>				
	Agua desionizada	1325	575	200	-
	Sulfonato sódico de dodecilbenceno	9,0	9,0	9,0	9,0
	Solución de formaldehído al 30 %	500	500	500	500
15.	Urea	300	300	300	300
	Concentración (%)	20	30	40	50
	Rendimiento				
	Partes	361	348	361	352
20.	kg por kg de urea	1,20	1,16	1,20	1,17
	Superficie específica (m ² /g)	107,4	103,2	161,5	161,3
	Peso específico aparente (g/litro)	284	283	250	223
25.	Porciones volátiles en el producto final (%)	4,5	4,2	6,5	5,9

383716



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14116/69 del 18 de Agosto de 1.969.

5.

1.- Procedimiento para la preparación de materias sólidas porosas que presentan gran superficie interna, superior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, a base de productos reticulados de policondensación de urea y formaldehído,

10.

caracterizado por ajustarse a un pH de 0 a 4, mediante adición de un ácido de Brönsted que tiene una constante de disociación no inferior a 1.10^{-6} , la solución acuosa de urea y formaldehído o de un precondensado de urea y formaldehído, de modo que se forme un precipitado in-

15.

soluble e infusible constituido por producto de condensación polimérico, siendo la relación molar de formaldehído : urea, todo lo más tarde en el momento de la precipitación, de 0,5 a lo menos y 1,2 a lo sumo, separarse el precipitado resultante y secarse éste.

20.

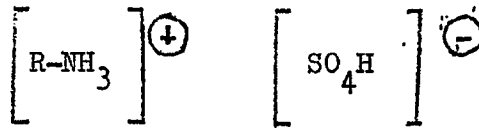
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la relación molar de formaldehído : urea, en el momento de la precipitación todo lo más tarde, es de 0,5 a lo menos y de 1,0 a lo sumo.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse, en concepto de ácido de Brönsted, el ácido sulfamínico o un hidrosulfato amónico soluble en agua, de la fórmula

Ref.

383716



5. 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).
10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse la solución acuosa de un procedimiento que se ha preparado por precondensación de los componentes de reacción en el campo de pH de 6 a 9 y en el campo de temperatura de 40 a 100° C.
15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse la solución acuosa de un precondensado que se ha obtenido por reacción de los componentes reactivos durante un intervalo de tiempo medido de tal modo que, aún habiendo reaccionado la mayor parte del formaldehído con la urea, la compatibilidad del precondensado con el agua sea todavía suficientemente grande para posibilitar su mixturación homogénea con una solución acuosa del ácido de Brønsted.
20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por efectuarse la precipitación en presencia de una sustancia tensioactiva o de un coloide protector.
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por incluirse la sustancia tensioactiva

hij.

383716



o el coloide protector en cantidad de 0,1 a 10 % en peso, y preferentemente de 0,5 a 5 % en peso, respecto al peso de urea y formaldehido.

- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones
5. 6 ó 7, caracterizado por utilizarse, en concepto de sustancia tensioactiva, bases amónicas cuaternarias cationactivas, sulfatos o sulfonatos de alcohol graso anioactivos, sulfonatos de alquilarilo o éteres poliglicólicos no ionógenos de alcoholes grasos o alquilfenoles.
10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 ó 7, caracterizado por emplearse, en concepto de coloide protector, la carboximetilcelulosa sódica, la metil-, etil- o beta-hidroxietil-celulosa, el alcohol polivinílico o polímeros o copolímeros solubles en agua del ácido acrílico o metacrílico.
15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por efectuarse la precipitación por mezcla de la solución acuosa del precondensado con una solución acuosa del ácido de Brönsted en el intervalo de temperatura de 20 a 100° C, y preferentemente de unos 30 a 70° C.
20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por neutralizarse el precipitado obtenido, separársele deshidratársele y por último molérsele.
25. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por molerse por medio de un molino rápido de pitones el producto de policondensación desecado.

107

383716



13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por hacerse participar en la reacción de policondensación, ya sea en el estadio de la precondensación, ya sea en el estadio de la precipitación, además de la urea, por lo menos otro compuesto todavía, capacitado para formar con el formaldehído resinas de policondensación, como, en particular, tiourea, diciandiamida, melamina, benzoguanamina, anilina, fenol o alquilfenoles.

10. 14.- Procedimiento para la preparación de materias sólidas porosas.

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

Madrid, a 17 Septiembre 1970
JAIME ISERN

p.a. p.p.

Firmado: JOSE E. NIETO

fm.

fm.