(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 386 801**

(51) Int. CI.:

C08G 12/12 (2006.01)
C08G 12/32 (2006.01)
C08G 12/38 (2006.01)
B01J 10/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07109259 .7**
(96) Fecha de presentación: **31.05.2007**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1867668**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

(54) Título: **Procedimiento de condensación por pulverizado para la obtención de resina**

(30) Prioridad:
13.06.2006 EP 06115396

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.08.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.08.2012

(73) Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

(72) Inventor/es:
Karim, Asif

(74) Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento de condensación por pulverizado para la obtención de resina

La presente invención se refiere a un procedimiento de condensación por pulverizado para la obtención de resinas desecadas en forma de polvo a partir de urea y/o melamina y al menos un aldehído mediante goteo, que está caracterizado porque la mezcla reactiva de urea y/o melamina, y al menos un aldehído, se genera in situ en el reactor de pulverizado, y la mezcla reactiva tiene un valor de pH que se sitúa entre -0,75 y 0,75.

La obtención de productos de condensación de aldehído-urea sólidos en forma de polvo a partir de substancias de partida líquidas, o bien disueltas, se lleva a cabo actualmente a escala industrial, generalmente, en procesos multietapa. El paso de procedimiento de reacción química se efectúa predominantemente en caldera de agitación accionada por cargas o continuamente. El producto de reacción se presenta entonces en forma disuelta, y se debe llevar a la forma deseada y elaborar el disolvente mediante procesos de secado y desmenuzado que requieren mucha energía. El proceso de secado se puede efectuar, a modo de ejemplo, en una torre de pulverizado. Un secado por pulverizado de condensados de melamina-formaldehído que han reaccionado se describe, entre otros, en los documentos DE-B-2502168, DD 259 409, GB 2 178 749 o US 4 814 422.

Una gran dificultad consiste en el manejo de estas disoluciones o geles altamente viscosas condensadas en la caldera de agitación. Frente a disoluciones, los condensados de melamina-formaldehído pulverizados tienen además la ventaja de ser estables al almacenaje durante un tiempo sensiblemente más largo, y evitar el transporte de agua en el envío.

La DE-A-22 33 428 describe un procedimiento para el encapsulado de substancias finamente distribuidas en un líquido reactivo según el procedimiento de condensación por pulverizado. Durante la condensación por pulverizado se polimeriza el sistema reactivo bajo formación de paredes de cápsula, y se obtienen cápsulas de polímero secas. Como sistema reactivo se citan condensados previos de compuestos de urea o melamina-formaldehído.

La GB 949 968 describe un procedimiento para la obtención de material polímero orgánico, pulverizándose el material orgánico o material de partida apropiado en gas caliente, cuya temperatura es suficientemente elevada para iniciar el espumado o expansión. Se da a conocer que las resinas de urea-formaldehído, que se emplean como materiales de partida, se endurecen en esta corriente caliente.

Las reacciones de polimerización por pulverizado, que constituyen una superposición del proceso de una polimerización con un secado en un paso de procedimiento, son conocidas desde hace años. En este caso se utiliza una amplia selección de reacciones de polimerización (véase, por ejemplo, la WO 96/40427 y la US 5 269 980). En general se generan partículas de polímero esféricas con un tamaño de partícula predeterminado y controlable, y distribución monodispersa o polidispersa.

En la DE 1 034 358 se describe que se pueden obtener productos de condensación pulverizados si se lleva a un valor de pH de 5 o inferior las disoluciones de compuestos que forman aminoplásticos y aldehídos, o de compuestos de metilol de compuestos que forman aminoplásticos, mediante adición de agentes de condensación de acción ácida, e inmediatamente a continuación se pulveriza a temperatura elevada. En los ejemplos, el valor de pH de las disoluciones asciende a 3,5, 4,5 y 5.

En la WO 2004/085050 se describe la obtención de resinas desecadas en forma de polvo por medio de condensación por pulverizado, efectuándose la condensación de al menos una substancia de partida líquida o disuelta en la fase líquida con al menos un aldehído en un reactor de pulverizado. Se da a conocer que el mezclado de substancias de partida se puede efectuar a diferentes valores de pH. Para la condensación de melamina-formaldehído es preferente un valor de pH de 6,5 a 12, mientras que para la condensación de urea-formaldehído es ventajoso un valor de pH de 2 a 7,5. La condensación de fenol-formaldehído se puede efectuar en medio ácido, neutro, así como en medio básico.

En la WO 2006/027210 se describe que se puede influir selectivamente sobre la morfología de las partículas de resina generadas en el polvo generado, en sus parámetros de partícula, si la puesta en práctica de la condensación por pulverizado se efectúa mediante goteo. Se describe que se puede generar una partícula espumada, predominantemente esférica, con o sin secciones de superficie lisas. Se da a conocer que el valor de pH de las mezclas reactivas es dependiente de las substancias de partida. Para la condensación de melamina-formaldehído es preferente un valor de pH de 6,5 a 12, mientras que para la condensación de urea-formaldehído es ventajoso un valor de pH de 1 a 7,5.

Las recetas para la obtención de resinas desecadas citadas en el estado de la técnica implican el inconveniente de que las resinas deseadas se pueden obtener sólo en torres de pulverizado con una altura de torre de al menos 10 metros bajo temperaturas de al menos 140ºC. Además, las partículas de resina obtenidas en el estado de la técnica

presentan un grosor de pared de más de 5 µm. Sin embargo, en el caso de un tratamiento térmico subsiguiente para el espumado de partículas de resina es deseable un grosor de pared lo menor posible.

Por consiguiente, es tarea de la presente invención mostrar recetas para la obtención de resinas desecadas que son apropiadas para el espumado posterior, que se pueden transformar en resinas desecadas a temperaturas más reducidas a temperaturas más reducidas que en el estado de la técnica. Además, estas resinas presentarán un tamaño de partícula comparable al del estado de la técnica. Otra tarea consistía en poner a disposición partículas de resina que presentaran un grosor de pared reducido, de menos de 5 µm.

La solución de este problema parte del conocido procedimiento de condensación por pulverizado para la obtención de resinas en forma de polvo a partir de melamina, urea, o su mezcla, y al menos un aldehído. El procedimiento según la invención está caracterizado entonces porque la mezcla reactiva de urea y/o melamina y al menos un aldehído se genera in situ en el reactor de pulverizado, y la mezcla reactiva tiene un valor de pH que se sitúa entre -0,75 y 0,75.

Habitualmente se emplea melamina en forma sólida. La urea se emplea sólida, fundida, o en forma de una disolución acuosa.

El aldehído, preferentemente formaldehído, se emplea ventajosamente en forma de una disolución acuosa al 30 hasta al 70 % en peso, o en forma de paraformaldehído.

Se pueden ajustar todas las proporciones de mezcla conocidas por el especialista. En especial se emplea por 1 mol de melamina 1,2 a 6 moles de aldehído, preferentemente formaldehído, y por 1 mol de urea 1,3 a 3 moles de aldehído, preferentemente formaldehído. En caso dado, por 1 mol de melamina y/o urea se puede emplear 0,01 a 0,9 moles, preferentemente 0,01 a 0,5 moles, en especial 0,01 a 0,3 moles de uno de los compuestos restantes, que son aptos para reaccionar con aldehídos en una reacción de policondensación.

Las propias substancias de partida se pueden presentar, en caso dado, ya en un disolvente. Es preferente el disolvente agua. Como gas de transporte se puede emplear aire o un gas inerte habitual, como nitrógeno.

Según campo de empleo de las partículas de resina generadas, se pueden emplear substancias auxiliares y aditivos y/o principios y productos activos, en caso dado que influyen inmediatamente en la reacción, como

- alcoholes mono o polivalentes, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles, butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, trimetilolpropano, neopentilglicol y sorbitol,

- aminoalcoholes, por ejemplo etanolamina, dietanolamina y trietanolamina,

- substancias de superficie activa (agentes tensioactivos),

- acetona, tetrahidrofurano (agentes propulsores),

- cloruro de litio, ε -caprolactama.

Ventajosamente se emplea un 0 a un 50 % en peso, referido a la mezcla reactiva, preferentemente un 10 a un 25 % en peso de acetona, como aditivo. La acetona se puede emplear ya como disolvente para una de las substancias de partida, o se puede añadir a la mezcla reactiva in situ en el reactor de pulverizado.

Mediante la introducción de determinados aditivos o productos activos en el desarrollo del proceso de formación de partículas de resina, éstas se distribuyen finamente y se fijan en las partículas de resina producidas, para poner a disposición de este modo una partícula de resina funcional eficiente. Adicionalmente, las substancias producidas durante la policondensación permanecen distribuidas finamente en las partículas de resina, y en el caso de un empleo de partículas de resina desecadas pueden mostrar una acción correspondiente, a modo de ejemplo acción biocida en el caso de formaldehído.

La reacción se lleva a cabo preferentemente en instalaciones que son apropiadas también para el secado por pulverizado. Tales reactores se describen, a modo de ejemplo, en K. Masters, Spray Drying Handbook, 5ª edición, Longman, 1991, páginas 23 a 66.

A modo de ejemplo, la torre de pulverizado presenta una altura típicamente de 2 a 20 metros, preferentemente 5 a 10 metros, y un diámetro habitual, típicamente 0,5 a 5 metros, preferentemente 1 a 3 metros. El reactor puede estar constituido por una o varias secciones de reactor, presentando configuración cilíndrica preferentemente la parte

superior, en la que se encuentra la disposición de goteo, mientras que la parte inferior es cónica en caso dado. La zona cónica es preferentemente mayor que la cilíndrica.

La obtención de una mezcla reactiva a partir de las substancias de partida se efectúa ventajosamente in situ directamente en el reactor de pulverizado. Los componentes de reacción se mezclan en primer lugar inmediatamente antes del goteo, de modo que la reacción tiene lugar exclusivamente en la gota durante el tiempo de precipitación, es decir, durante el tiempo de residencia en la torre de pulverizado. A modo de ejemplo, a través del filtro de goteo se puede encontrar un reactor de mezcla, en el que las substancias de partida se mezclan inmediatamente antes del goteo, es decir, con un tiempo de residencia reducido en el reactor de mezcla, a modo de ejemplo de un segundo. El acondicionamiento especial del reactor de mezcla se puede adaptar por el especialista a la reacción respectiva y a la torre de pulverizado empleada en base a conocimientos generales. En caso dado, también se puede disponer una parte de mezclado o el mezclado completo en la torre de pulverizado. La torre de pulverizado se dividiría en varias zonas de temperatura en este caso. En este caso, la primera zona a través de la cual se precipita la gota producida presenta una baja temperatura, a modo de ejemplo temperatura ambiente, y constituye la zona de mezclado. A esta zona de mezclado sigue una zona de reacción con una temperatura más elevada, a modo de ejemplo de 50 a 250ºC.

La mezcla reactiva de urea y/o melamina y aldehído presenta un valor de pH de -0,75 a 0,75, en especial de -0,5 a 0,5.

Se descubrió que mediante el ajuste del valor de pH seleccionado se forman partículas de resina con una envoltura delgada con estabilidad dimensional, y un núcleo ceráceo, espumable mediante acción de calor repentina. Se descubrió que la envoltura es tanto más delgada cuanto más reducido es el valor de pH de la disolución de reacción. La envoltura presenta ventajosamente un grosor de pared de 0,01 a 50 µm, en especial 0,1 a 20 µm, preferentemente 0,5 a 5 µm, de modo especialmente preferente 0,5 a 2 µm.

Por lo tanto, la presente invención se refiere además a partículas de resina que son obtenibles conforme al procedimiento según la invención, y presentan un grosor de pared de 0,01 a 5 µm, preferentemente 0,1 a 2 µm, en especial 0,01 a 1 µm.

Para impedir una condensación prematura antes del pulverizado, puede ser necesario enfriar las substancias de partida tanto en el mezclado en el reactor de mezcla descrito, como también en los conductos de alimentación. Las temperaturas preferentes se sitúan entre -40ºC y 30ºC. Del mismo modo, puede ser necesario aumentar la alimentación mediante una presión de transporte más elevada en los conductos. Si la condensación se induce mediante aditivos y/o catalizadores, éstos se pueden añadir poco antes del goteo, a modo de ejemplo directamente en el reactor de mezcla.

Las substancias de partida, o bien la mezcla reactiva obtenida in situ, se gotea en un reactor de pulverizado. El goteo se lleva a cabo preferentemente por medio de goteo por vibración. Bajo el concepto "goteo", en la presente invención se entiende la generación de aerosol mediante orificios de filtro aislados, presentando el diámetro de gota producido la dimensión del diámetro de filtro. Se entiende por goteo por vibración un goteo monodisperso, estimulado.

Mediante goteo, a partir de un chorro de líquido mediante estricciones debidas a tensión superficial, se producen gotas aisladas casi del mismo tamaño, en parte acompañadas de gotitas satélite. La longitud del chorro de líquido generado asciende en este caso apenas a pocos múltiplos de su diámetro. La energía cinética de las gotas es reducida en comparación con gotas que se generan mediante atomizado. De este modo, las gotas se ponen en rotación apenas insignificantemente, o se deceleran, y se forma una envoltura hidrodinámica estacionaria, que rodea las gotas. Por consiguiente, la superficie de la gota es apta para formar una cubierta, en tanto en las gotas estén presentes substancias que posibilitan tal formación de cubierta. Una formación de cubierta favorecida de este modo posibilita superficies más estables dimensionalmente que en el atomizado de líquidos (véase a continuación). Estas cubiertas más estables son la condición para el proceso de espumado descrito, ya que con la formación de una cubierta definida se forma también un núcleo definido. Las propiedades de tal núcleo se pueden derivar igualmente de la rotación más reducida, como la formación de una cubierta estable. En el caso de una superficie en reposo, relativamente estacionaria, las substancias que resultan en la formación de cubierta, o que se consumieron igualmente para esta cubierta, no se encuentran en el núcleo en cantidades tan grandes como en el caso de gotas rotativas. Del mismo modo, el núcleo reposa y mantiene, durante la formación de cubierta, una cierta reactividad restante, que se puede utilizar para el espumado de partículas presentes a continuación, o durante el proceso.

En el caso del goteo por vibración, la descomposición del chorro se puede homogeneizar adicionalmente haciéndose oscilar mecánicamente el orificio empleado para la formación del diámetro de chorro de líquido. La frecuencia de excitación necesaria de esta oscilación resulta del flujo volumétrico de líquido, de la tensión superficial de líquido, y del diámetro de orificio. La frecuencia de excitación se sitúa típicamente en 10 kHz a 35000 kHz, en caso dado, la frecuencia que se debe adaptar al diámetro de orificio de filtro, a la viscosidad y a la corriente volumétrica, se sitúa también fuera del citado intervalo. La descomposición del chorro de líquido se favorece en este

caso de modo que también actúa sobre la superficie de la gota, y reduce una oscilación de la gota recién formada. Las gotas precipitadas presentan una oscilación superficial muy reducida.

Es menos preferente el atomizado de substancias de partida, en el que se introducen los líquidos en el espacio gasométrico con presión elevada, y se transforman en este caso en un aerosol. Las gotas producidas presentan una distribución de tamaños polidispersa, que se dispersa en gran medida en el tamaño medio de gota. En el atomizado se introduce el líquido en el espacio gasométrico con una velocidad elevada, de modo que las gotas se deceleran fuertemente a través de las moléculas de gas, y en este caso comienzan a rotar. Esta rotación tiene gran influencia sobre la formación de una envoltura hidrodinámica estacionaria, que se ajusta menos convenientemente bajo estas condiciones. Esto tiene por consecuencia que se facilita la evaporación a partir de las gotas, pero se dificulta la formación de una envoltura gaseosa estacionara, hidrodinámica, que acompaña a las gotas en la precipitación.

El goteo se puede efectuar por medio de una o varias toberas. La unidad de goteo con las toberas se encuentra habitualmente en la sección superior del reactor. Los orificios de tobera tienen típicamente un diámetro de 1 µm a 10 mm, preferentemente de 500 µm a 3 mm. En general, varias toberas están dispuestas simétricamente y distribuidas de manera uniforme a través de la sección transversal del espacio del reactor. Preferentemente están dispuestas en forma de anillo, y se abastecen de la mezcla reactiva a través de un conducto anular común. En el empleo a escala industrial están previstas habitualmente 5 a 50 toberas por conducto anular, frecuentemente 10 a 30. Se emplean hasta 40 anillos de tobera de tal naturaleza. Son apropiadas todas las toberas conocidas por el especialista. El rendimiento por tobera asciende típicamente a hasta 1500 kg/h, preferentemente 100 a 500 kg/h. La presión antes del atomizado se puede ajustar en un amplio intervalo. El goteo se puede efectuar a presión atmosférica, o también a una sobrepresión, a modo de ejemplo de 2 a 100 bar. La sobrepresión especial se puede adaptar a la respectiva reacción y a la torre de pulverizado empleada por el especialista en base a sus conocimientos generales.

El goteo mediante descomposición de chorro laminar se describe, a modo de ejemplo, en Rev. Sci. Instr. tomo 38 (1966), páginas 502 a 506. Es ventajosa una generación de gotitas mediante goteo por vibración. En el caso de goteo por vibración, el diámetro de gotita asciende aproximadamente a 1,9 veces el diámetro de tobera.

El goteo de la disolución de partida genera gotas con un tamaño controlable. Las gotitas tienen típicamente un diámetro de 1 µm a 2 mm, preferentemente de 5 µm a 1 mm. El tamaño de gotita se ajusta mediante el diámetro del orificio de tobera. Además, el tamaño de las gotitas es dependiente de la presión de la mezcla reactiva.

La presión antes del goteo se puede ajustar en un amplio intervalo. El goteo se puede efectuar a presión atmosférica, aunque también se puede ajustar una sobrepresión, a modo de ejemplo, de 2 a 100 bar, preferentemente 2 a 5 bar.

Las substancias de partida reactivas se condensan, es decir, reaccionan dentro de las gotas entre sí en una correspondiente atmósfera de reacción. La atmósfera de reacción y el tiempo de residencia de las gotas se adaptan a las respectivas condiciones de condensación y al producto final deseado. El tiempo de residencia debe ser suficientemente largo para alcanzar un grado de condensación deseado. La velocidad de reacción se sitúa en el orden de magnitud de velocidad del proceso de evaporación y el tiempo de residencia en el reactor.

El tiempo de residencia se determina, entre otras, a través de las condiciones de circulación dominantes en el reactor. De este modo, la mezcla de reacción goteada se puede precipitar con o sin circulación de gas. Mediante correspondiente acondicionamiento técnico de procedimiento, por ejemplo mediante una contracorriente del gas propulsor o acompañante empleado se puede reducir la velocidad de precipitación, invertir el sentido de circulación, o mantener las gotas en suspensión si es necesario. Por consiguiente, el tiempo de residencia se puede ajustar de manera arbitraria. El gas circula preferentemente en el sentido de precipitación. La velocidad de gas se ajusta de modo que la circulación en el reactor está orientada para que no se produzca un vórtice de convección opuesto al sentido de circulación general. Ventajosamente se ajustan tiempos de residencia de 5 a 150 segundos, preferentemente de 30 a 120 segundos.

El gas propulsor o gas acompañante evacua disolvente y substancias de partida no condensadas. Se puede emplear aire u otros gases inertes, o gases que catalizan la reacción (como dióxido de carbono o azufre, o gas de combustión), o mezclas de los citados gases. Ventajosamente se calienta aire seco a una temperatura de 100ºC a 200ºC, preferentemente 130ºC a 170ºC. De los gases que salen del reactor se puede extraer el calor de reacción, y las fracciones líquidas separadas en este caso, que contienen disolventes y substancias de partida, se pueden alimentar de nuevo a la mezcla reactiva.

La presión absoluta en el reactor se sitúa preferentemente entre 0,001 y 20 bar, en especial 0,1 y 10 bar. Habitualmente se condensa a presión atmosférica. La temperatura en el reactor se sitúa preferentemente entre 0ºC y 300ºC, en especial entre 20ºC y 200ºC. Los reactores se pueden calentar adicionalmente para evitar una condensación en la pared del reactor. La temperatura de la pared se sitúa ventajosamente al menos 5ºC por encima de la temperatura interna del reactor.

La temperatura durante la condensación de pulverizado es constante habitualmente. En algunos casos de aplicación puede ser razonable que domine un perfil de temperatura dentro del reactor.

Por regla general, el producto de una condensación de pulverizado es una partícula sólida esférica, que se puede precipitar a partir de la fase gaseosa. El producto de reacción se puede extraer del reactor de modo habitual, preferentemente se puede precipitar a partir de la corriente gaseosa en el fondo a través de una hélice de transporte o a través de un ciclón o filtro. A continuación, el polvo precipitado se puede descargar por medio de unidades de pala o hélices de transporte. Los diámetros de partículas de resina obtenidos se sitúan típicamente entre 1 µm y 2 mm, preferentemente entre 5 µm y 1 mm, de modo especialmente preferente entre 30 µm y 500 µm.

Para ajustar una morfología de partículas de resina deseada, se deben crear condiciones (medidas) que conduzcan a una transformación dentro de la partícula de resina, que se endurecería generalmente, en caso contrario, para dar una bola maciza partiendo de una gota durante el proceso de policondensación.

Si la transformación de morfología se inicia mediante una correspondiente guía de proceso, en especial una guía de temperatura durante la condensación de pulverizado en el reactor de pulverizado, mediante un tratamiento térmico selectivo subsiguiente en otro paso de procedimiento y/o mediante la adición de aditivos en la disolución o las disoluciones de partida. Los aditivos preferentes son agentes propulsores, a modo de ejemplo disolventes orgánicos, en especial acetona, o compuestos susceptibles de descomposición térmica, como por ejemplo compuestos azoicos, que generan, bajo las condiciones de reacción dominantes, productos de descomposición gaseosos que conducen a una expansión de las partículas de resina. Otros aditivos preferentes son substancias tensioactivas (agentes tensioactivos), que pueden influir selectivamente sobre la estructura de espuma producida.

La influencia selectiva se efectúa esencialmente mediante variación de parámetros de proceso, por ejemplo diámetro de filtro, presión, valor de pH, concentración y proporciones molares de monómeros, contenido en producto sólido en la disolución de partida, así como tipo de aditivos. Otros parámetros de proceso se refieren al control de proceso, como temperatura y tiempo de residencia, y al acondicionamiento de instalaciones para la puesta en práctica del procedimiento.

El diámetro de partícula se puede ajustar mediante el diámetro de filtro y la corriente volumétrica, se puede influir sobre la distribución de tamaños de partícula mediante la frecuencia de vibración, y en caso dado la presión de gas de atomizado, además se puede ajustar la porosidad, y por consiguiente la densidad, mediante la concentración de ácido, el contenido en producto sólido, y la proporción de monómeros.

En el primer paso del proceso de condensación de pulverizado, dependiendo del contenido en ácido de la mezcla reactiva y las condiciones del proceso, se forma una cubierta de diferente grosor, que envuelve un núcleo de determinada humedad residual y reactividad residual. En otro paso de procedimiento, las partículas se espuman y se expanden dependiendo del contenido en ácido. En el caso de un contenido en ácido reducido no se produce una modificación de la bola maciza. Sólo con contenido en ácido creciente comienzan a espumar las partículas de resina, agrietándose la superficie lisa, y se puede llegar a un desprendimiento completo, descubriéndose un cuerpo hueco poroso.

Preferentemente se traslada una partícula de resina, con una cierta fracción de humedad residual, o bien educto no transformado, o bien disolvente no evaporado completamente, en la entrada del reactor de pulverizado en una instalación post-conectada, en la que se efectúa la modificación física o química deseada del producto. La humedad residual absoluta en la partícula de resina generada se sitúa, antes de la transformación de morfología, en especial en un intervalo de un 0 a un 30 %, y la reactividad residual se sitúa entre un 0 y un 80 %, preferentemente un 20 y un 80 %, en especial un 50 y un 70 % del valor inicial. En este caso se entenderá por reactividad residual el calor de reacción específico de las partículas de resina, mensurable, a modo de ejemplo, por medio de DSC (Differential Scanning Calorimetry), respecto al calor de reacción específico de la disolución de partida.

Es preferente un tratamiento térmico subsiguiente en un proceso separado, en especial en una etapa de secado. El tratamiento subsiguiente se efectúa en un tiempo de residencia de 0,1 segundo a 1 hora, dependiendo de la alimentación de energía y de la estructura de espuma deseada. El tratamiento térmico subsiguiente tiene lugar ventajosamente de manera repentina, es decir, en un intervalo de tiempo de reacción de menos de un segundo. El tratamiento térmico subsiguiente conduce al espumado de las partículas de resina. El tratamiento térmico subsiguiente se lleva a cabo ventajosamente a temperaturas en el intervalo de 100 a 250ºC, preferentemente a temperaturas de 130 a 180ºC. En el caso de espumado de resinas de urea, la temperatura óptima del tratamiento subsiguiente se sitúa en aproximadamente 130ºC, mientras que la temperatura óptima para el espumado de resinas de melamina se sitúa en 160ºC.

Además son objeto de la presente invención partículas de resina espumadas, que son obtenibles conforme al procedimiento según la invención, presentando las partículas de resina un diámetro de partícula de 30 a 500 µm, y

una proporción de secciones de superficie de poro cerrado respecto a secciones de superficie de poro abierto de 1 : 1 a 1 : 0, preferentemente 1 : 0,4 a 1 : 0,2.

La modificación del producto se lleva a cabo en una instalación apropiada para el secado térmico, que puede presentar diferentes formas constructivas conocidas por el especialista. Variantes de procedimiento apropiadas son un secado por evaporación, contacto o radiación, o un secado de alta frecuencia.

Morfologías de partícula de resina ajustables son una bola maciza o una partícula con una superficie de camisa cerrada, a modo de ejemplo una cubierta, cuyo grosor asciende ventajosamente a un 1 % hasta un 20 % del diámetro de partícula. El diámetro de partícula se sitúa ventajosamente entre 30 µm y 500 µm. Es preferente una partícula de resina espumada con o sin secciones superficiales, pudiéndose extender las secciones superficiales lisas sensiblemente a lo largo de la superficie total, o constituyendo las mismas sólo una pequeña parte de superficie. La superficie presenta ventajosamente una proporción de secciones de superficie de poro cerrado respecto a secciones de superficie de poro abierto de 1 : 1 a 1 : 0, preferentemente 1 : 0,4 a 1 : 0,2. Si faltan secciones de superficie lisas, se presenta una partícula porosa permeable, que puede tener casi una forma esférica u otra configuración.

Otra morfología ajustable es una cubierta con un diámetro de 30 µm a 500 µm, en la que se han adicionado partículas de resina menores adicionales en un orden de magnitud de 10 µm a 50 µm. Las partículas de resina espumadas pueden ser estructuras de espuma de células cerradas y/o de células abiertas (por ejemplo espumas con nervio), cuyas estructuras espaciales (por ejemplo poros, células, longitudes de nervio) presentan dimensiones típicas entre 0,1 µm y 200 µm.

Se descubrió que la temperatura, el contenido en ácido, el tiempo de residencia y la proporción molar de aldehído respecto a urea y/o melamina influyen sobre el grosor de pared de las partículas de resina. El grosor de pared aumenta a temperatura más elevada, con tiempo de residencia más largo, y con una proporción elevada de aldehído respecto a urea y/o melamina. Por el contrario, el grosor de pared se reduce con una fracción de ácido más elevada. Debido a un grosor de pared mayor se produce un tamaño de poro más reducido.

Temperaturas bajas, por ejemplo de 0 a -100ºC durante un paso de tratamiento subsiguiente ocasionan un desprendimiento de la cubierta de superficie lisa que rodea las partículas, de modo que se descubre un cuerpo hueco poroso.

Las partículas de resina se pueden elaborar adicionalmente con procedimientos conocidos por el especialista (integrados en el reactor de pulverizado, o como unidad post-conectada) para dar aglomerados de partículas.

Partículas de resina a medida encuentran una amplia aplicación. Preferentemente se emplean resinas pulverulentas como pigmentos orgánicos. No obstante, sólo el espumado controlable de partículas de resina conduce a una acción de pigmentos intensificada debido a la mayor difracción de la luz en los poros.

Además, las resinas de urea, melamina o melamina-urea según la invención, o su mezcla se pueden emplear como carga para materiales de moldeo por inyección o extrusión muy ligeros mediante espumado controlado, y la reducción de densidad conseguida de este modo. Mediante la diferencia de índice de refracción en los poros de la partícula de resina espumada respecto al polímero matriz envolvente (a modo de ejemplo poliestireno o poliacrilatos), las cargas actúan simultáneamente como pigmento.

Productos activos que son componentes de las disoluciones de partida se incorporan en distribución fina y se fijan en la matriz de resina producida durante el proceso de condensación. De este modo, según carácter de productos activos se producen cargas funcionales o substancias de revestimiento, que encuentran empleo, a modo de ejemplo, en la obtención de papel como carga, retención o pigmento (por ejemplo pigmento blanco con aclarador UV).

Los productos activos añadidos a la disolución de partida se pueden liberar más tarde mediante difusión o disgregación de partículas de resina. Los gases presentes en las cavidades y poros, que resultan del proceso de condensación, desarrollan una acción biocida, a modo de ejemplo en el caso de formaldehído.

Las partículas de resina espumadas son apropiadas como material aislante, a modo de ejemplo para aislamiento térmico o como aditivo en agentes aglutinantes para la obtención de materiales de madera ligeros.

Resulta ventajosa la transformación de morfología controlada por medio de un tratamiento subsiguiente, si éste se efectúa primero en el mismo lugar que la elaboración subsiguiente de partículas de resina, a modo de ejemplo en el caso de introducción de resinas en materiales de moldeo por inyección o extrusión como substancia de relleno.

Las partículas de resina, preferentemente las partículas de resina espumadas, se pueden emplear ventajosamente como agente de limpieza. La aplicación se puede efectuar en forma de un polvo, un granulado, una suspensión, como revestimiento de un cuerpo moldeado, o alojadas en una matriz.

La generación de partículas de resina pulverulentas por medio de una condensación por pulverizado reduce los pasos técnicos de procedimiento necesarios debido a la combinación de operaciones básicas de una policondensación con un secado. En un paso de procedimiento integrado o en un paso de procedimiento subsiguiente, o bien mediante una combinación de ambos pasos, se pueden obtener selectivamente partículas de resina de una morfología especial. La morfología ajustable de este modo amplía sensiblemente el campo de empleo de partículas de resina generadas, y ofrece una ventaja esencial debido a la previsibilidad de propiedades de producto.

La ventaja de la presente invención consiste además en un ahorro de costes de inversión y costes de energía. Mediante la nueva receta se pueden ahorrar costes de inversión, ya que las resinas deseadas se pueden obtener en un reactor de pulverizado con altura más reducida en comparación con el estado de la técnica. Además se pueden ahorrar costes de energía, ya que la temperatura de reacción se puede reducir en comparación con el estado de la técnica.

Además, con el procedimiento según la invención se pueden obtener partículas de resina con un grosor de pared muy reducido, que son convenientemente apropiadas, en especial, para el espumado.

Ejemplos

a) Obtención de resinas de urea-formaldehído según la presente invención

En una torre de pulverizado con una altura de 3 m y un diámetro de 20 cm se goteó una mezcla reactiva constituida por un 9 % en peso de ácido fórmico con formaldehído y urea en una proporción molar de 1,35, con un contenido en producto sólido de un 30 por ciento en masa, a través de un filtro con un diámetro de 75 µm. El valor de pH de la mezcla reactiva ascendía a 0,7. En el caso de un flujo de gas soporte de 10 l/min, una presión de gas de atomizado de 0,3 bar y una temperatura de torre de pulverizado de 150ºC se obtuvieron resinas de urea-formaldehído (se encuentra una descripción detallada de la estructura de instalaciones en la tesina de Asif Karim "investigaciones para el desarrollo de un procedimiento de policondensación por pulverizado para la obtención de condensados previo de urea-formaldehído", en las páginas 61 y siguientes, 2003, universidad de Hamburgo).

El progreso de la reacción de condensación se siguió por medio de perfiles de temperatura. Tras una altura de precipitación de 1,5 metros ha concluido la reacción de condensación.

El tratamiento subsiguiente térmico se llevó a cabo a una temperatura de 130ºC. Se obtuvo una partícula espumada según la figura 1. El grosor de pared de las partículas espumadas asciende a 0,2 µm.

b) Obtención de resinas de urea-formaldehído según el estado de la técnica

En una torre de pulverizado con una altura de 10 m y un diámetro de 2 m se goteó una mezcla reactiva constituida por un 2,0 % en peso de ácido fórmico con formaldehído y urea en una proporción molar de 1,35, con un contenido en producto sólido de un 30 por ciento en masa, a través de un filtro con un diámetro de 75 µm. El valor de pH de la mezcla reactiva ascendía a 1,5. En el caso de un flujo de gas soporte de 10 l/min, una presión de gas de atomizado de 0,1 bar y una temperatura de torre de pulverizado de 150ºC se obtuvieron resinas de urea-formaldehído. El progreso de la reacción de condensación se siguió por medio de perfiles de temperatura. Tras una altura de precipitación de metros ha concluido la reacción de condensación.

El tratamiento subsiguiente térmico se llevó a cabo a una temperatura de 130ºC. Se obtuvo una partícula espumada según la figura 2. El grosor de pared de las partículas espumadas asciende a 7 µm.

En las figuras 1 y 2, las barras blancas y negras representan respectivamente una distancia de 100 µm.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de condensación por pulverizado para la obtención de resinas desecadas en forma de polvo a partir de urea y/o melamina y al menos un aldehído mediante goteo, caracterizado porque la mezcla reactiva de urea y/o melamina, y al menos un aldehído, se genera in situ en el reactor de pulverizado, y la mezcla reactiva tiene un valor de pH que se sitúa entre -0,75 y 0,75.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como aldehído se emplea formaldehído.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 2, caracterizado porque la mezcla reactiva contiene agentes propulsores o compuestos susceptibles de descomposición térmica.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla reactiva contiene acetona.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas de resina generadas se someten a un tratamiento térmico, que sigue a la condensación por condensación, a una temperatura de 100 a 250ºC.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el tiempo de residencia de las partículas de resina en el tratamiento térmico subsiguiente asciende a menos de un segundo.

Fig. 1

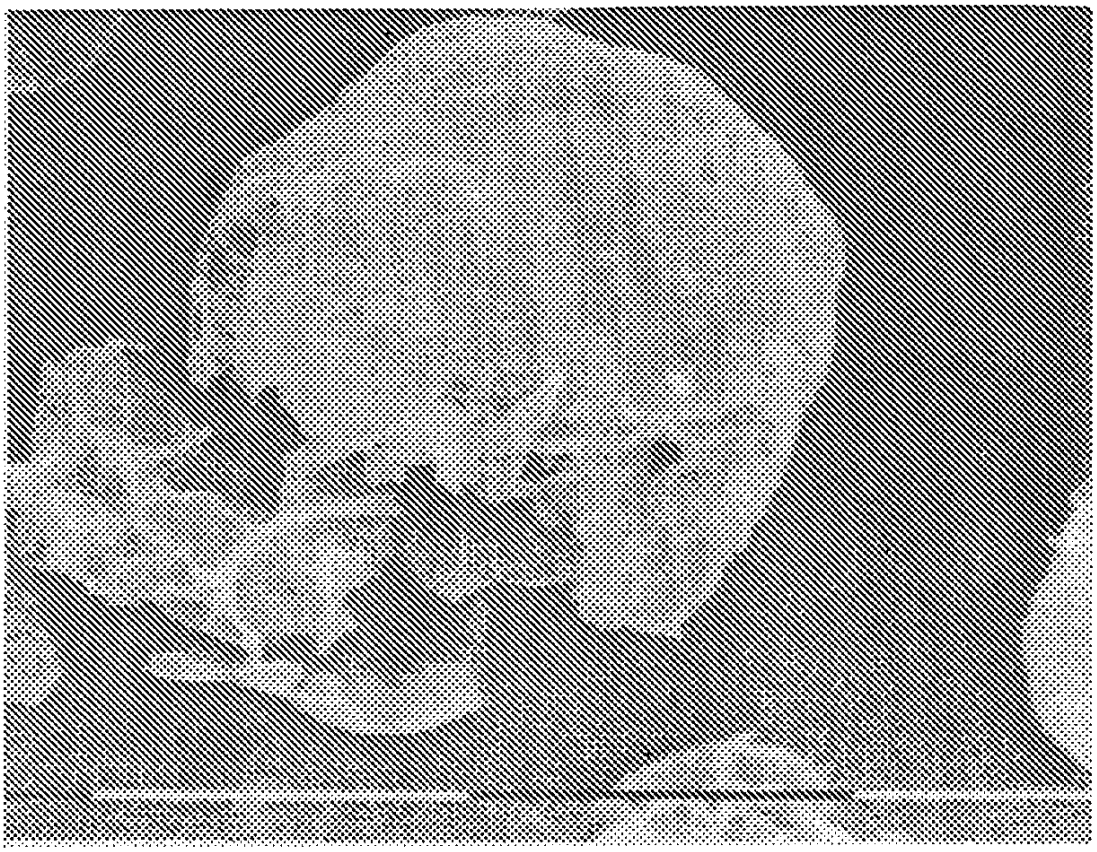
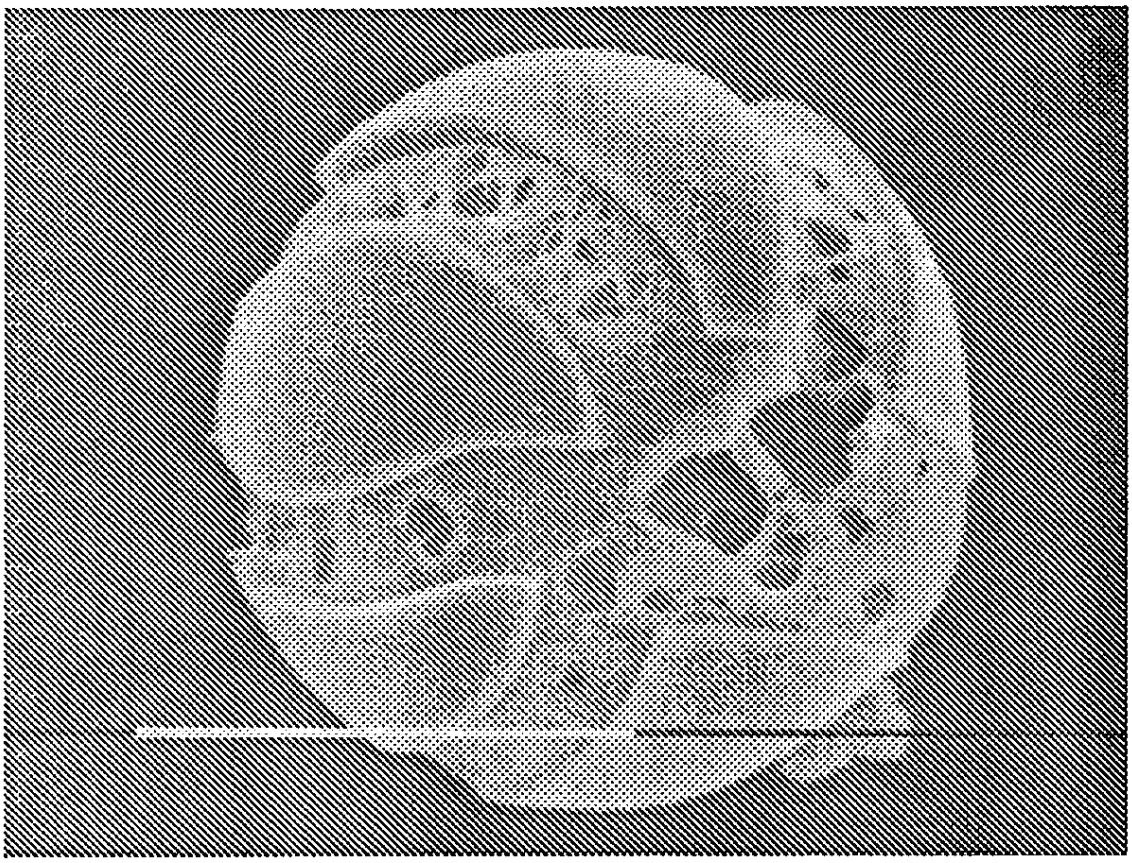
Fig. 2