

"Minimum d'acide"
Nº 517. - P. 23.

13050

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre *"Un procedimiento de fabricación de productos de condensación"*

POR

Societè Polopras Limited

DE

Nottingham,

Inglaterra.



Se conoce ya un procedimiento que permite la obtención de productos transparentes, de una duración ilimitada, partiendo de las carbamidas y de aldehidos, procedimiento que se caracteriza esencialmente por el hecho de que los dos elementos son puestos en reacción en solución acida en la relación de menos de 2 moléculas de formaldehido por 1 molécula de urea, de manera que haya, en cada fase de la operación, un exceso relativo de aldehido libre con relación a la cantidad de urea introducida en el momento considerado, y no fijada todavía. A este efecto la urea se añadía poco a poco a la solución de aldehido fórmico.

Como resultado de estudios y trabajos ulteriores hechos en este terreno, se ha visto que es de suma importancia en esta operación, no tan solo utilizar desde el principio un gran exceso de formaldehido, sino además obrar de tal suerte que no queden grandes cantidades de urea libre en la masa en el curso de la operación. Se ha comprobado, en efecto, que quedan siempre en la masa, cualquiera que sea la forma en que se haya llevado a cabo la primera parte de la condensación, pequeñas cantidades de urea inalterada que siempre son causa de muy diversas perturbaciones. O bien se forma, a consecuencia de la acción secundaria de la urea libre sobre los productos intermedios claros y solubles de la reacción, lo que se llama urea de metileno $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{CH}^2$, (véase el tratado de Liidy Monotsheft für Chimie vol. 10 p.295), que es un producto poco menos que insoluble en todos los disolventes; o bien se produce en el curso de la operación ulterior una destrucción de la urea con producción de carbonato de amonio. El ácido carbónico escapa al aplicarse calor, mientras que el amoniaco restante dá a la masa una reacción alcalina cuyo efecto es de lo más perjudicial para el resto de la operación. Esta reacción alcalina, que varía constantemente y la cual no puede dominarse, obra primeramente de un modo continuo sobre la concentración de los iones de la masa; además, fija formaldehido libre formando hexametilentetramina, y además, acciona, si bien de

20 MAYO



213050

distinto modo, sobre el formaldehído, dando origen a aminos secundarias que ejercen también por su parte, efectos secundarios desfavorables.

Por todas estas razones es, pues, de la mayor importancia que el curso de la operación esté regulado, en la medida de lo posible, de manera que quede en la masa, después de la primera condensación, una cantidad de carbamida libre todo lo más pequeña posible. Ahora bien, es sumamente difícil llenar este requisito en la práctica, siendo esta una de las razones principales por las cuales, los productos transparentes obtenidos a partir de las carbamidas y de los aldehídos, a pesar de numerosos esfuerzos científicos, no han podido tener hasta ahora un campo de aplicación todo lo grande que merecen, gracias a sus demás excelentes propiedades.

La primera idea que viene a la imaginación, es la de procurar eliminar la carbamida libre que queda en la masa después de la condensación, mediante un simple lavado en agua fría. Ahora bien, si se desea operar de este modo, se tropieza con la dificultad de que las masas obtenidas con arreglo a cuantos procedimientos se conocen hasta hoy en día, contienen grandes cantidades de elementos coloidales solubles en el agua. En el tratamiento por medio de agua fría se eliminarían por consiguiente, no tan solo la urea libre, la tetramina hexametilénica, los agentes de condensación etc... sino también estos elementos de la masa muy solubles y de baja polimerización. En cuanto a los productos restantes de condensación más elevada, son de naturaleza tal, que no se prestan ni a ser derretidos o colados, ni a un tratamiento con el fin de obtener polvo que se muele en la prensa. En los procedimientos antiguos no se tropezaba con este dilema, porque entonces se disponía de grandes cantidades de formaldehído libre, y estas cantidades bastaban para mantener o hacer en todo momento entrar en solución productos de esta naturaleza, aun a elevada polimerización. El formaldehído libre bastaba también para graduar siempre de nuevo la concentración



en iones de hidrógeno por auto-oxidación al aire libre y finalmente para fijar del todo la urea o la tio-urea. Pero como en definitiva se ha averiguado y se ha llegado a la conclusión, en la evolución de este estudio técnico, que un exceso de formaldehído ejerce, por otras razones, una acción perjudicial sobre las propiedades de la masa, no se puede utilizar, hoy en día este medio cómodo para eliminar el máximo posible de urea libre. De ahí la razón de que haya que proceder de modo distinto para esta graduación.

Todos los procedimientos actuales adolecen, pués, del inconveniente de que los productos de condensación obtenidos contienen productos de condensación de grados de polimerización muy variados y que eran en parte todavía solubles en el agua y en parte desde luego insolubles en el agua. Ahora bien, se ha averiguado, que al contrario de lo que ocurre, y según ya dejamos expuesto, se consigue llevar a cabo la reacción de condensación de manera que los productos de condensación obtenidos tengan, sobre poco más o menos, todos ellos el mismo grado de polimerización, consiguiéndose este resultado con una condensación en iones todo lo menor posible. No obstante, es preciso que esta concentración en iones sea tal que responda en principio a los requisitos que dejamos indicados, es decir, que siempre hay que operar de manera que los dos elementos sean puestos en reacción en solución ácida en la proporción de menos de dos moléculas de formaldehído por una molécula de urea y en condiciones tales que haya, en cada fase de la operación, un exceso relativo de formaldehído libre con relación a la cantidad de urea introducida y aun no fijada, añadiéndose la urea paulatinamente a la solución de formaldehído.

Sin embargo, se ha podido comprobar que no es indiferente el que la solución de reacción se halle en un estado o en otro al final de la operación. Se precisa por el contrario, que se halle en un estado tal que el grado de polimerización de las diferentes moléculas sea también



20/11 13050

bastante elevado, pudiéndose obtener este resultado operando en las condiciones indicadas, pero utilizando el mínimo de ácido que se considere como lo bastante preciso para la operación, de cuya manera no habrá necesidad de interrumpir esta después de haber introducido gota a gota la última cantidad de urea, a fin de evitar una polimerización demasiado rápida del producto de condensación, mas se puede por el contrario mantener la solución en ebullición durante bastante tiempo todavía después de terminada la concentración. En el procedimiento citado en un principio y según el cual no se podrá seguir manteniendo dicha ebullición durante mucho tiempo después de introducida la urea gota a gota, las partículas de resina que se producían en la primera parte de la operación estaban naturalmente expuestas a un calentamiento y por consiguiente a una posibilidad de polimerización mucho más larga que aquellas partículas que no eran producidas en la primera parte de la operación. Esto motivaba también que la solución fuese interiormente de naturaleza muy variable, pues se componía de partículas de polimerización sumamente elevada y de otras de polimerización sumamente baja. En cambio, con arreglo al nuevo procedimiento, el grado de polimerización de las diferentes partículas es sensiblemente más uniforme.

Si entonces se hace que obre agua sobre una solución de concentración así preparada, se puede dar a la masa un estado tal que puedan entrar todavía en la solución acuosa cantidades prácticamente negligibles de los productos de condensación, o que dado caso que este fuese ya el estado de cosas, el residuo no disuelto quede por lo menos polimerizado a un grado lo bastante reducido para poder producir masa para la fusión o colada o para poder fabricar polvos que se muelan en una prensa mecánica, a pesar de la eliminación de las partes de la solución concentrada todavía solubles en agua. Merced al efecto de las medidas que acabamos de describir, nos hallamos, pues, en presencia de masas de las que se puede eliminar, lavándolas con agua,



la urea libre que a ellas se adhiere, la tiourea libre, y la tetramina hexametilénica y otras impurezas. Cuando estas masas son sometidas, después de lavado y de haberse adicionado a ellas cantidades pequeñísimas de ácidos, a un tratamiento ulterior a fin de obtener polvo que pueda molerse en una prensa o masas que puedan ser derretidas o fusionadas o coladas, la concentración en iones de hidrógeno de la masa deja ya de variar y conserva el valor alcanzado; en su consecuencia se obtiene el efecto deseado.

Se ha comprobado, además, que la reacción no llega a ser perfecta cuando los agentes de condensación utilizados son ácidos enérgicos, sino añadiendo la cantidad total de ácido desde el principio. Si se utilizan, en cambio, ácidos débiles o flojos, es conveniente que toda la cantidad de ácido se halle presente desde el comienzo de la reacción. Es preciso igualmente, que la llegada de la urea se produzca en tal forma que haya en todo momento y según la regla anteriormente expuesta un exceso relativo de formaldehído libre con relación a la cantidad de urea introducida.

Es evidente que se puede también obtener de modo distinto el efecto deseado que consiste en eliminar la urea libre o los demás productos solubles en agua que son en este caso la causa de la perturbación. Se puede, por ejemplo, destruir la urea o la tetramina de hexametileno producida, calentando por breve tiempo las masas de condensación terminadas y poniéndolas a una temperatura bastante elevada, con o sin presión, en una solución neutra alcalina o ácida, (véanse las memorias y monografías "Berliner Berichte" 1905, volumen 38^a, página 880 y siguientes y Beilstein, cuarta edición 1921, volumen III, página 47). También se podrá procurar aumentar al máximo posible la concentración de la solución de condensación, partiendo de una solución concentrada de formaldehído o de carbamida o destilando siempre líquido ya de antemano durante la condensación para aumentar la concentración. Conviene hacer



constar que es algo más difícil eliminar de este modo por completo la urea libre o la tetramina de hexanetileno.

Por último, se puede también conducir la operación misma, de manera que se obtenga casi el mismo resultado que por medio del lavado antedicho. En semejante caso, hay necesidad de mantener un determinado equilibrio entre la solución de la condensación concentrada y la temperatura. Se ha comprobado que, en estas condiciones, se pueden obtener masas claras o transparentes sin necesidad de lavado, una vez terminada la condensación, siempre y cuando que no se deje descender la temperatura de dichas masas por bajo de 40° C, antes de haber alcanzado una fuerte concentración determinada; de lo contrario, se formará urea metilénica. No obstante, ^{si} la temperatura se mantiene a 40° C o más cuando la condensación ha terminado y durante la concentración subsiguiente y si el enfriamiento necesario durante la operación no tiene lugar hasta más tarde, la masa tendrá tiempo de fijar de una manera completa y perfecta las cantidades de urea que hayan quedado libres, aumentando la concentración gradualmente, sin que dé origen a la formación de sub-productos perjudiciales o indeseables.

Para la realización práctica del procedimiento se puede operar con arreglo a los ejemplos siguientes:

EJEMPLO I.

Disuélvase 34 partes en peso de carbamida en 170 partes en peso de formaldehído al 30% neutralizado y acidulado con 0.5 partes de ácido acético al 10% y hágase hervir la mezcla. Déjese caer gota a gota y con regularidad por espacio de media hora, en la solución hirviente, una solución de 26 partes en peso de carbamida, (disuelta sobre poco más o menos en la misma cantidad de agua), y continúese dejando que hierva la solución durante una hora próximamente. Neutralícese seguidamente la solución de condensación así obtenida y viértase o derrámese en la misma cantidad de agua sobre poco más o menos. Agítese luego durante bastante



tiempo dejándola enfriar hasta unos 20 a 30 grados. Al dejarla en reposo, se depositará o precipitará una resina de aspecto filamentosos o veteado y muy fluida, la cual se separa del agua. Al efectuarse esta última operación se comprueba que se puede retirar mucha mayor cantidad de agua que la que se había añadido a la resina, siendo tal el exceso que no se podrá eliminar de la resina obtenida más que un 10 a 15% de agua por destilación, hasta que se la pueda colar o fundir. El agua del formaldehído y el agua de reacción han quedado, pues, eliminadas en su mayor parte y con ellas la urea libre, la tetramina de hexametileno formada y una determinada parte de formaldehído libre que queda. Este lavado puede también ser repetido dos o más veces. Se destila la resina así obtenida y se somete a tratamiento con o sin sustancias o elemento que aceleren o activen el endurecimiento, a fin de obtener masas que puedan ser molidas en la prensa. A este efecto se deja gelatinizar la masa de destilación, se la reduce a pedazos pequeños y se la deja secar a una temperatura todo lo más baja posible y con el máximo de superficie posible.

EJEMPLO 2.

Opérese como en el ejemplo 1, salvo que se destila en el vacío y sin lavado previo, la solución de condensación neutralizada. Después de haber destilado las tres cuartas partes próximamente de la cantidad de agua teórica, se añade a la masa 1.2 parte de ácido sulfúrico $n/2$ y se continúa destilando hasta que se obtiene una consistencia de viscosidad análoga a la de un jarabe. Esta masa se vierte en moldes, se deja que se forme la gelatinización como de costumbre y se deja endurecer.

EJEMPLO 3.

Disuélvase 34 partes en peso de carbamida en 170 partes en peso de formaldehído al 30%, neutralizado y acidulado



con 0.5 parte de ácido acético, y póngase después a hervir. Déjese caer gota a gota, y por espacio de una media hora, en la solución hirviente, una solución de 26 partes en peso de urea disuelta en la misma cantidad de agua. Continúese haciendo hervir la solución durante media hora, y añádase a la solución de condensación una solución de 12 partes en peso de tio-urea en 24 partes en peso de formaldehido solución que contendrá 0.5 parte de ácido sulfúrico $n/2$, y que haya hervido antes durante media hora. Déjese luego hervir todo ello durante un cuarto de hora a media hora. La solución de condensación así obtenida, podrá ser lavada como en los ejemplos 1 y 2, o destilada y sometida al tratamiento ulterior sin ser lavada.

Los ejemplos que acabamos de exponer, son susceptibles de muy diversas modificaciones sin apartarse del alcance del invento. Por ejemplo, se puede introducir el ácido en la solución del formaldehido siguiendo un ritmo correspondiente a la adición de urea, verificándose al mismo tiempo, que esta adición y con la urea, o separadamente. También es potestativo introducir en la solución de formaldehido una parte del ácido acético utilizado en el ejemplo precedente, y hacer que el resto sea introducido con la urea.

Cuando se utiliza exclusivamente o en parte la tiourea en vez de la urea, las cosas varían al verificarse la reacción en lo que respecta a la concentración de los iones. Así, como la presencia de urea libre da una reacción alcalina, se observa, por el contrario, que la presencia de tiourea libre produce un efecto opuesto.

Esto tiene una explicación lógica por la formación de sulfocianuro de amonio, que es la sal de un ácido muy enérgico con una base más débil. Hasta ahora no se ha tenido para nada en cuenta el hecho de que las dos clases principales de urea utilizadas ejercen un efecto contrario. La tiourea no queda tampoco fijada por completo en la reacción de condensación. Si se lavase la masa en agua fría como en el ejemplo 1, una masa de condensación producida



por medio de tiourea, no quedaría separada o libertada por completo de la tiourea libre. No obstante, si se desea obtener este resultado habrá precisión de recurrir a los disolventes conocidos y apropiados para la tiourea, disolviendo ésta con facilidad en frío. En la mayoría de los casos y por la razón indicada, la presencia de una pequeña cantidad de tiourea libre no ejercerá con todo y con eso un efecto tan perjudicial como la de urea libre.

N O T A.

=====

Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza de nuestro invento así como la manera de llevarlo a la práctica, debemos hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalles, sin que se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de invención por 20 años en España es por: "Un procedimiento de fabricación de productos de condensación"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.=Por un procedimiento que consiste esencialmente en poner en reacción, en solución ácida menos de dos moléculas de formaldehído con una molécula de urea, operándose al minimum de concentración en iones de hidrógeno que lo permita la realización del procedimiento, de tal suerte que los productos de condensación obtenidos puedan quedar completamente limpios, mediante lavado en agua o en otro líquido, y sin efecto perjudicial de las impurezas que contienen.

2º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª caracterizado por el hecho de que se eliminan por completo las impurezas contenidas en la masa, o que se reduce la cantidad de las mismas calentando a temperaturas bastante elevadas, si es preciso, bajo presión y utilizando soluciones más concentradas de formaldehído o de carbamida, concentrando la solución durante la condensación o por medio de



medidas análogas.

3º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se elimina la acción perjudicial de las impurezas sin lavado con solo evitar el enfriamiento de la masa de condensación por bajo de 40º antes de alcanzar una concentración elevada.

4º.= Los productos de condensación obtenidos por el procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

"Un procedimiento de fabricación de productos de condensación"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 20 de Mayo de 1929.

Société: POLLOPAS LIMITED.

de SANTOS L. GONZALEZ

P.P.