

*Ref. Excès relatif.  
N.º 513 - P.19.*

1131 3

Patente Española

# MEMORIA

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

POR

*Societé Pollopas Limited*

DE

*Nottingham,*

*Inglaterra*



El presente invento se refiere a la fabricación de productos de condensación transparentes, análogos al vidrio, partiendo de la carbamida o de sus derivados y de los aldehidos, y muy especialmente del formaldehido.

La fabricación de productos de condensación transparentes como el vidrio, partiendo de la urea y del formaldehido en solución ácida, requiere en absoluto un exceso inicial de formaldehido, pues de lo contrario se obtienen productos opacos. Como exceso se puede indicar una relación de más de dos moléculas de formaldehido por una molécula de urea. La reacción se produce de manera tal que se forma en primer término con el formaldehido en exceso un producto de condensación inestable, del cual se separa, en el curso del tratamiento ulterior, el formaldehido que se halla ligado de una manera inestable para pasar a una forma más estable.

Entre el producto de condensación inestable y el formaldehido libre que hay presente, por una parte, y las formas más estables de los productos de condensación intermedios por otra parte, existe un estado de equilibrio que se halla desplazado por la presencia de formaldehido libre a expensas de las formas más estables. Como quiera que todavía no se ha podido conseguir apartar el conjunto de formaldehido separable de los productos de condensación intermedios e inestables antes de su gelatinización y de su endurecimiento, los productos finales endurecidos, obtenidos por los procedimientos que hasta hoy en día se conocen, contienen siempre una determinada cantidad de formaldehido libre, que impide la formación de productos finales o definitivos endurecidos de absoluta estabilidad, siendo esto la causa de que se formen hendiduras y resquebrajaduras en los productos depositados o colocados. Esto, como es consiguiente, influye de manera altamente perjudicial en el valor de los productos obtenidos por los procedimientos hasta hoy en día conocidos.



Se ha comprobado que se obtienen productos finales de transparencia absoluta como el vidrio, que son inalterables durante un tiempo ilimitado, y que no encierran aldehido separable, haciendo reaccionar la urea sobre un aldehido, muy especialmente el formaldehido, en solución ácida, en una relación de menos de dos moléculas de formaldehido por una molécula de urea, y de manera tal que, en cada fase del tratamiento haya presente un exceso relativo de formaldehido libre con relación a la cantidad de urea introducida momentáneamente y que aun no ha sido ligada. Esto tiene lugar, de preferencia, añadiendo progresiva o paulatinamente la urea a la solución de formaldehido.

La idea del invento se comprenderá más a las claras con ayuda del Ejemplo que se expone a continuación, dándole todo el carácter general posible.

1.5 molécula de formaldehido se condensa con una molécula de urea vertiendo o derramando poco a poco, una solución altamente concentrada en ácido en una solución de formaldehido que se mantendrá, de preferencia, en ebullición. La cantidad de urea que se añada por unidad de tiempo, es, con arreglo al invento, reducida en el curso de la reacción en función de la disminución de la cantidad de formaldehido libre que haya presente. La reacción tiene lugar de la manera siguiente. Las cantidades de urea introducidas en un principio en la solución dan, en unión del formaldehido en exceso, el producto intermedio transparente deseado, fuera del cual, el formaldehido ligado o fijado de una manera inestable es en parte separado de nuevo por el ácido que hay presente. De ello resulta que el porcentaje en formaldehido de la solución de condensación, aumenta, porcentaje que, al comienzo, había disminuido por la adición de urea y la cantidad de urea añadida, pero en proporciones menores, halla de nuevo el exceso de formaldehido necesario para la formación de productos diáfanos como el vidrio.

De esta manera se obtiene en cada fase del tratamiento, un exceso relativo de formaldehido libre con relación a la



cantidad de urea añadida momentáneamente y que no ha quedado todavía ligada, al paso que en el curso del conjunto de la reacción de la cantidad de formaldehído libre que hay presente, vá disminuyendo cada vez más de suerte que al terminar la operación de condensación no existe ya por decirlo así, exceso de formaldehído libre con relación a la cantidad total de urea introducida. Como quiera que el formaldehído que se separa de una manera continúa es ligado, a medida de su separación, por las cantidades de urea introducidas de nuevo, el estado de equilibrio a que se hace referencia en el preámbulo de esta memoria, se vá desplazando cada vez más en ventaja de los productos de condensación intermedios, productos que no contendrán formaldehído separable. Procediendo de esta manera especial en el tratamiento de condensación, se obtiene, al final de la reacción, un producto de condensación transparente que corresponde a una relación de 1.5 molécula próximamente, de formaldehído por 1 molécula de urea.

Por cuanto queda explicado salta a las claras que la marcha de la reacción puede ser fácilmente representada por una curva. Indicando los valores efectivos, se puede con ayuda de dicha curva, determinar fácilmente las condiciones para la puesta en práctica del tratamiento. En teoría, se debería llevar a cabo la reacción durante un periodo indefinido, por cuanto que, hacia el final de la operación, habría necesidad de añadir fracciones de gramo de urea cada vez más reducida. En el terreno práctico, se fija como es natural, un límite inferior conveniente en el que el resto de la urea a introducir, se une de una vez a la solución de condensación. Esto no influye apenas, de un modo perjudicial, en el producto de condensación. Los productos de condensación fabricados con arreglo al nuevo procedimiento son luego tratados, de la manera ordinaria, para obtener productos definitivos transparentes como el vidrio.

La adición progresiva de urea puede hacerse de una



manera continúa, de una manera intermitente o gota a gota, con interrupciones de mayor o menor duración. La intensidad o tiempo de adición progresiva de urea, se gradúa en función de la concentración que se elija en ácido, de manera que toda la cantidad de urea deberá haber entrado en la reacción antes de que se produzca la gelatinización de la masa. La adición progresiva de urea en solución acida, puede, con arreglo al invento, ser interrumpida por fases neutras o alcalinas. Estas interrupciones facilitan la marcha de la reacción, por cuanto que a consecuencia de las interrupciones neutras o alcalinas, se puede introducir de una vez, la urea en cantidades mayores, sin que se enturbie la solución. Se podrá proceder de modo que la reacción se produzca primeramente en una solución neutra o alcalina e introducir solamente la última parte de la cantidad de urea necesaria para obtener una relación de menos de dos moléculas de formaldehído por una molécula de urea, en la solución ácida.

En el curso del tratamiento ácido se procurará de preferencia, que para una adición creciente o progresiva de urea, se tenga una acidez creciente para la solución de condensación. En el ejemplo, antes indicado, esto se consigue, haciendo que la solución de urea contenga suficiente ácido a fin de que, a medida que la urea penetra en la reacción, se obtenga un aumento en la acidez.

#### EJEMPLO 1.

Se toman 450 partes de formaldehído al 30% neutralizándolas. A ello se agregan 1.5 partes de ácido acético al 10% y 90 partes de urea y se pone este conjunto en estado de ebullición.

Por otra parte, se disuelve la suficiente cantidad de urea en su mismo peso de agua destilada. De esta solución se toman 71 partes, se las añade 1.2 partes de ácido sulfúrico semi-normal, y se deja que este producto se vaya vertiendo o derramando progresivamente en la antedicha



solución mantenida en estado de ebullición. Se toman seguidamente 35.5 partes de solución de urea, a las cuales se añaden 0.75 parte de ácido sulfúrico semi-normal y se deja que este producto se vaya vertiendo progresivamente en la masa citada. Por último se toman 17.7 partes de la susodicha solución de urea, se añaden 0.52 parte de ácido sulfúrico semi-normal y se deja que este producto se vaya vertiendo progresivamente en la masa obtenida en último lugar. Tan pronto como se ha introducido la totalidad se pone todo ello a hervir por espacio de algún tiempo y con corriente de retorno, se neutraliza la solución y se evapora en el vacío a una temperatura exterior más baja. Al cabo de algún tiempo se añade 1.8 de ácido acético al 10% al cual se habrán agregado 3.6 partes de alcohol, se mezcla bien este conjunto y se continúa evaporando en el vacío hasta que la masa haya adquirido la consistencia debida para ser vaciada. Se efectúa el vaciado en formas o moldes, se deja que la masa se gelatinice y que se enfríe. La masa quedará entonces en forma de fragmentos y endurecida.

#### EJEMPLO 2.

Se toman 60 partes de urea disolviéndolas en 60 partes de agua aciduladas con 0.6 parte de ácido oxálico al 10%. En una retorta se calientan hasta ponerlas en estado de ebullición 150 partes de formaldehído al 30% neutralizado. La solución ácida de urea, se vá introduciendo gota a gota en la solución de formaldehído en ebullición, realizándose esto, por ejemplo, introduciendo, a intervalos de dos minutos, cantidades de solución de urea sensiblemente con arreglo a la curva del esquema adjunto. La solución de condensación así obtenida puede luego ser tratada de una manera cualquiera apropiada. Una vez introducida toda la cantidad de urea y de ácido, se neutraliza, por ejemplo, con NaOH 10%, después se acidula débilmente la solución mediante una solución de ácido fórmico al 10% y se deja que prosiga la ebullición por espacio de 15 minutos. Se neutraliza



y se evapora en el vacío a 50° C hasta que la masa adquiere la consistencia de un jarabe; se vuelve a acidular nuevamente la masa con ácido fórmico, se deja gelatinizar en un horno a 60° C y se deja endurecer a temperaturas de 60 a 100° C.

#### EJEMPLO 3.

Se toman 60 partes de urea poniéndolas a hervir con 200 partes de formaldehído al 30% y 0.2 parte de lejía de sosa al 10%. Después de la ebullición de esta mezcla, se echa gota a gota, y durante media hora, en la solución de condensación que todavía estará hirviendo, una solución de 15 partes de urea en 30 partes de agua y 0.45 parte de ácido oxálico al 10%, de la manera indicada en el ejemplo 1. Se neutraliza el ácido oxálico, se acidula con una solución de ácido fórmico al 10%. Se deja hervir durante un cuarto de hora, se neutraliza el ácido fórmico y se hace la destilación en estado neutro y en el vacío a la temperatura de 50° C, hasta que la masa ha adquirido la consistencia de un jarabe y luego se acidula con ácido fórmico, se vierte en formas o moldes y se deja endurecer.

#### EJEMPLO 4.

Se toman 60 partes de urea disolviéndolas en 200 partes de formaldehído al 30% neutralizado, y se ponen en ebullición. A esta solución hirviendo se añaden 0.5 parte de ácido oxálico y se deja que prosiga la ebullición por espacio de 10 a 15 minutos. Se neutraliza y se introducen 5 partes de urea en esta solución neutra, la cual se pone a hervir durante 10 minutos, se vuelve a acidular la solución con 0.5 parte de ácido oxálico y se deja que hierva la solución ácida durante 10 minutos; luego se neutraliza y se la vuelven a añadir 5 partes de urea. Luego se pone a hervir durante 10 minutos en solución alcalina. Se acidula de nuevo la solución con 0.5 parte de ácido oxálico, poniéndola a hervir durante un cuarto de hora; se neutraliza y se evapora en el vacío a los 50° C, hasta que la masa ha tomado la consistencia de



un jarabe. Se la acidula ligeramente con ácido fórmico al 10% se vierte en formas o moldes y se deja endurecer.

EJEMPLO 5.

Se toman 60 partes de urea introduciéndolas en 350 partes de formaldehído al 30% y se añaden 0.1 parte de HCl concentrado. En esta solución en estado hirviente se introducen, por espacio de media hora y gota a gota, 80 partes de urea disueltas en 80 partes de agua. Se prosigue la ebullición en estado ácido durante 5 minutos, se neutraliza, se evapora hasta que la masa adquiere la consistencia de un jarabe, se acidula débilmente, se vierte en formas o moldes y se endurece.

También es potestativo partir de las metilol-ureas o de mezclas de estos productos, consiguiéndose igualmente de este modo, establecer una relación de 1:2 para la urea y el formaldehído. A este efecto, se puede aplicar lo mismo el método alternativo de la ebullición en estado alcalino o neutro, en combinación con la ebullición en estado ácida, que el método puramente ácido.

EJEMPLO 6.

Se toman 30 partes de urea abandonándolas a sí mismas, con 100 partes de formaldehído al 30%, evitando el recalentamiento que se produce al principio por efecto de la reacción, y eventualmente se hará por agitación hasta el momento de quedar cristalizada la dimetilolurea. El formaldehído deberá reaccionar en estado neutro o débilmente alcalino para la formación del dimetilol. La pulpa cristalizada es calentada entonces hasta la ebullición y pasa así de nuevo a la solución. La solución es puesta a hervir durante un cuarto de hora con 0.6 parte de ácido fórmico al 10%, se neutraliza y se la pone en estado alcalino mediante 0.2 parte de una lejía de sosa al 10%. En la solución caliente se introducen 7.5 partes de urea, siendo puesta luego en ebullición esta solución. Se deja



que prosiga la ebullición en estado ácido y durante breve tiempo, después de haber añadido 0.6 parte de ácido fórmico al 10%. La solución es neutralizada entonces y se la da estado de alcalinidad añadiendo 0.2 parte de lejía de sosa al 10%. Se añaden a la solución alcalina 2.4 partes de urea, se deja que hierva durante breve tiempo después de haber añadido de nuevo 0.6 parte de ácido fórmico al 10%. Se evapora la solución neutralizada en el vacío a 50° C, hasta que toma la consistencia de un jarabe, se acidula ligeramente con 0.1 parte de ácido fórmico al 10%, se derrama en formas o moldes y se endurece.

#### EJEMPLO 7.

-----

En la solución hirviente de dimetilol preparada en la forma antes indicada, se echa gota a gota, una solución de 9.9 partes de urea en 9.9 partes próximamente de agua acidulada con 0.4 parte de ácido oxálico al 10%. Luego se evapora la solución en estado neutro y en el vacío a 50° C, hasta que toma la consistencia de un jarabe; se acidula con 0.1 parte de ácido fórmico al 10%, se derrama en moldes y se endurece.

La reacción con arreglo al invento puede, desde luego, ser modificada de una manera cualquiera apropiada, sin apartarse del espíritu y alcance del invento, y hasta puede ser combinada con cualquier otro método de procedimiento.

En vez de recurrir, como en los ejemplos antedichos, a la urea, se pueden utilizar también de una manera apropiada, otras carbamidas indicadas para el caso, tales como la tio-urea o mezclas de estos productos. Las materias iniciales elegidas y los productos finales que se deséen obtener deberán estar adaptados convenientemente a las condiciones en que se verifican las reacciones, y a las materias inorgánicas u orgánicas apropiadas que eventualmente hayan de añadirse a dichas materias.

Valiéndose del procedimiento antedicho, se obtienen por vez primera, productos de condensación de la transparencia



del vidrio con una relación inicial de menos de 2 moléculas de aldehído por molécula de urea, y al propio tiempo los productos de condensación así obtenidos quedan prácticamente y hasta perfectísimamente límpios de aldehído ligado de una manera inestable, de tal suerte que dichos productos resulten inalterables durante un tiempo ilimitado.

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 detalle, sin que se altere el principio fundamental del invento y lo que constituye su esencia y por lo que solicitamos patente de **invención** por veinte años en España es por: "Un procedimiento de fabricación de productos de condensación"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.= Por un procedimiento mediante el cual estos productos se obtienen absolutamente inalterables y transparentes, a partir de las carbamidas o de sus derivados y en particular de las ureas y de los aldehídos, y muy especialmente aun del formaldehído, y por el hecho de que los dos componentes son puestos en reacción en solución ácida, en una relación de menos de dos moléculas de formaldehído por una molécula de urea, de manera que, en cada fase del tratamiento haya un exceso relativo de formaldehído libre presente, con relación a la cantidad de urea momentáneamente introducida y no todavía ligada.

2º.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la adición de la urea a la solución de formaldehído se hace progresiva o paulatinamente.

3º.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por el hecho de que la cantidad de



urea que se añade por unidad de tiempo es reducida, en el curso de la reacción en función de la disminución del formaldehído libre que hay presente.

4<sup>ª</sup>.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1<sup>ª</sup> a la 3<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que el tiempo que dura la adición progresiva o paulatina de la urea se gradúa de manera tal, en función de la concentración ácida elegida que la totalidad de la cantidad de urea habrá entrado en la reacción antes de que haya tenido lugar la gelatinización de la masa.

5<sup>ª</sup>.= Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1<sup>ª</sup> a la 4<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que el tratamiento ácido es interrumpido por fases neutras o alcalinas.

6<sup>ª</sup>.= Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 5<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que una fase neutra o alcalina puede preceder al tratamiento ácido.

7<sup>ª</sup>.= El procedimiento con arreglo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes mediante el cual se pueden obtener los productos de condensación indicados y a título de productos industriales nuevos.

"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, 24 de Mayo de 1929.

Société: POLLOPAS LIMITED.

P.P.