

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre *Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de productos de condensación*

120085

POR

Societe L'Alpines Limited

DE

Nottingham,

Inglaterra.



Memoria descriptiva

sobre

"Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de
"productos de condensación".

=====

Solicitantes: SOCIETE POLLOPAS LIMITED, residentes en:
nº 1, Oxford Street, Nottingham, Inglaterra.

=====

- El presente invento se relaciona con un tratamiento determinado para la obtención de productos resinosos, pudiendo ser este tratamiento aplicado con ventaja a todos los procedimientos de condensación en los cuales se utilizan materias orgánicas de la clase de aquellas que como la carbamida, la tiocarbamida, la dicianodiamida y hasta los fenoles, no dan, con los aldehidos y muy especialmente el formaldehido, productos de condensación utilizables sino en el caso de utilizarse, desde el principio, un exceso de aldehido . Ahora bien, este exceso ejerce una acción perjudicial en el curso del endurecimiento de los productos de condensación y en el producto final obtenido y debe, por consiguiente, quedar descartado.
- El procedimiento, con arreglo al invento, consiste principalmente en someter la solución de condensación,
- 5.
- 10.
- 15.



20. (que se obtiene partiendo de los productos iniciales y que, como es sabido, contiene un exceso de formaldehído), a un tratamiento por insuflación con aire o cualquier otro gas o vapor neutro, hasta que el porcentaje en formaldehído libre contenido en la solución y que puede ser determinado por análisis, corresponda al límite inferior óptimo, al cual pueda todavía ser posible el tratamiento ulterior de la solución sin que se formen burbujas de gas o se produzca gelatinización prematura, siendo luego tratada la solución como de ordinario.

25.

Ya se ha intentado de diferentes maneras, remediar el inconveniente que consiste en el hecho de que estos productos de condensación requieren, al principio de su fabricación, un exceso de formaldehído que obra, sin embargo, de una manera muy perjudicial en el curso del endurecimiento y en el producto final. Por esta razón, se ha intentado ya separar el exceso de formaldehído, haciéndolo antes del endurecimiento, mediante aditamento de sustancias que ligan o destruyen el formaldehído.

30.

Los productos de reacción o de descomposición que de este modo se forman, ejercen no obstante, ^{una influencia} talmente desfavorable sobre el producto final que estos procedimientos no pueden dar un resultado práctico satisfactorio.

35.

Si se intenta eliminar los productos de reacción o de descomposición que sean nocivos por medio de agua o de otros disolventes, se arrastran simultáneamente en el lavado los productos de condensación iniciales, que sean todavía solubles o estén escasamente o débilmente polimerizados. Los componentes restantes, que están polimerizados en alto grado tienen entonces una señalada tendencia a gelatinizarse prematuramente, no siendo ya posible colarlos de manera tal que se obtengan productos sin burbujas. Hasta hoy en día la técnica en la industria de las resinas artificiales ha tenido siempre por norma el utilizar inicialmente un exceso todo lo más reducido

40.

45.

50.



- 3 -

55. posible de formaldehído, o sea en adaptar en la medida de lo posible, en lo que concierne al porcentaje en formaldehído el tratamiento de condensación en las condiciones del tratamiento de endurecimiento. Una práctica experimental de varios años ha demostrado que no hay medio de obtener de esta manera, productos de gran valor e impecables en absoluto, sobre todo si se desean obtener productos finales de la misma transparencia que el cristal.

60. El nuevo procedimiento permite, de una manera sumamente sencilla, separar por completo, en lo que respecta al porcentaje en formaldehído, las dos fases, claramente distintas, del tratamiento, lo cual permite utilizar, en el curso de la fase de condensación, un exceso, todo lo elevado que se quiera, de formaldehído y separar antes de que se inicie el endurecimiento, el formaldehído libre, hasta un límite óptimo, pudiéndose conseguir esto sin que se produzcan alteraciones indeseables o perjudiciales en la masa. El medio que con este objeto se utiliza, es una insuflación de aire, u otro gas o vapor neutro, durante un tiempo determinado, hasta que se pueda comprobar, por análisis/^{que} el porcentaje mínimo permisible, en formaldehído se ha alcanzado.

75. El aire insuflado retiene el formaldehído libre si se mantiene la solución constantemente en movimiento y si se aumenta su superficie libre, arrastrándolo consigo sin que se presente alteración alguna en la masa. No tiene lugar oxidación alguna del formaldehído en forma de ácido fórmico. Si se reduce muy en demasía el porcentaje en formaldehído se obtiene un producto absolutamente insoluble, lo cual lo inutiliza para la colada. Se separa o elimina, pués, por insuflación de un fluido/^{gaseoso} el formaldehído libre hasta el límite inferior en el que ya es sabido, por experiencia, que el tratamiento ulterior se hace en condiciones inmejorables. Procediendo a una insuflación durante un tiempo bastante largo se podrá comprobar que no se consigue llegar

80.

85.



- a eliminar por completo el formaldehído de la solución. Puede, por lo tanto, muy bien ocurrir que cada solución de condensación contenga un producto de condensación del cual se separe un aldehído, al reducirse el porcentaje en esta última substancia hasta por bajo de un límite determinado de suerte que durante algunas horas el porcentaje en aldehído libre permanezca constante en la solución. Al propio tiempo, se comprueba una disminución en la solubilidad de la resina.
- 90.
95. El límite inferior que en terreno práctico, resulte más ventajoso, deberá ser prudencialmente elegido en cada caso particular, puesto que el nuevo procedimiento puede ser aplicado a las reacciones de condensación más variadas. Según la constitución química de la solución de condensación, su grado de concentración, su temperatura, etc...., así como la presencia de substancias que puedan activar o retardar el endurecimiento, el límite mínimo en aldehído libre deberá ser, de antemano, determinado en cada caso. De una manera general puede decirse que lo más recomendable es que el porcentaje en aldehído que contenga la solución, antes del endurecimiento, sea de 0,8 a 1,6%.
- 100.
105. La importancia práctica y sumamente grande, del nuevo procedimiento consiste, sobre todo, en el hecho de que ya no hay necesidad de dar comienzo a la condensación con un exceso de aldehído todo lo más débil posible. Se elegirá, por el contrario, el grado más favorable de dicho exceso de aldehído para la fase de condensación, puesto que se puede eliminar dicho exceso, de una manera muy sencilla, antes del endurecimiento.
- 110.
115. Otra ventaja, que todavía encierra más importancia, se deriva del hecho de que el nuevo tratamiento permite dar a la solución de condensación, antes de su endurecimiento, y prescindiendo de la manera de obtenerlo, un porcentaje mínimo bien determinado y conveniente en aldehído libre.
120. Ello demuestra, sobre todo, hasta que punto el procedimiento



muy sencillo de por sí, permite obtener resultados absolutamente nuevos e irrealizables hasta aquí.

125. Hasta hoy en día no se ha tenido suficientemente en cuenta que las soluciones de condensación, que al parecer se obtenían de una manera absolutamente idéntica y que parecían presentar viscosidades semejantes en absoluto podían tener porcentajes distintos de aldehído libre, cosa que es muy fácil de comprobar por análisis.
130. Por esta razón no se lograban resultados efectivamente idénticos. Ahora bien, si se intercala entre la fase de condensación y la fase de endurecimiento, el nuevo tratamiento regulador, se obtendrá para el endurecimiento, una masa cuyo porcentaje en aldehído estará graduado con absoluta precisión, y ello independientemente de la fase de condensación que podrá entonces tener lugar en condiciones muy diversas. El nuevo procedimiento tiene, pues, una capital importancia, sobre todo con respecto a los procedimientos conocidos, los cuales, hasta ahora, solo daban resultados que no tenían utilización práctica.
135. El nuevo procedimiento permite igualmente una utilización completa de las funciones que, para estas condensaciones son inherentes al formaldehído. Este obra en la primera fase de condensación como formador de núcleo para el núcleo de carbono y, luego, como disolvente para la resina en formación y, por último, en el curso del endurecimiento obra ya como disolvente y como formador de cadena para los complejos primarios obtenidos en el curso de la fase de reacción precedente. Solo el nuevo procedimiento regulador permite establecer un reglaje verdaderamente seguro y cierto de estas diferentes funciones del aldehído. En lo que respecta a los fenoles solo deberán ser considerados los nuevos procedimientos en que se recurre a un exceso de aldehído adoptando una fase de condensación fuertemente alcalina.
140. Para fijar bien las ideas acerca del invento, procede
- 145.
- 150.
- 155.



- tener en cuenta que la insuflación de aire ha sido ya adoptada en varios procedimientos a fin de obtener productos de condensación de la clase que nos ocupa. Así, por ejemplo, en la patente Austriaca nº 99.415 se hace mención de la
160. insuflación o inyección de aire en la fabricación de productos de condensación partiendo de la urea y del formaldehído. En este caso la insuflación o inyección se hace en el curso de la fase de condensación. También ha sido propuesta para productos de condensación obtenidos partiendo de la
165. tiourea, la idea de insuflar el aire en la solución de condensación después que ha tenido lugar esta última, y ello para eliminar el ácido formado en el curso de la fase de condensación. No se da, sin embargo, indicación alguna en estas patentes, en lo tocante a la duración de esta
170. insuflación para obtener el resultado que se persigue con el presente invento. La característica de la disposición que constituye el objeto del presente invento, y muy especialmente el utilizar la insuflación o inyección hasta conseguir un porcentaje de formaldehído que supere el
175. límite inferior óptimo a determinar por análisis, no se halla por lo tanto indicado por los procedimientos conocidos. Es, pues, sobre esta característica que se fundamenta la idea inventiva.

180. La insuflación de aire o de otro cualquier gas o vapor neutro puede hacerse en cualquier momento que se estime como más apropiado una vez terminada la condensación.

Con arreglo a una forma de ejecución del invento se procede a la insuflación en el curso de la destilación de la solución de condensación.

185. Es evidente, que también podría recurrirse con el mismo fin a una destilación por vapor de agua, y más ventajosamente en el vacío.

190. Con el fin de evitar una gelatinización prematura de la solución de condensación, es conveniente mantener dicha solución a una temperatura lo bastante baja, en el



curso de la insuflación, para que la polimerización del producto de condensación no prosiga, por decirlo así mientras se está efectuando dicha insuflación.

195. Con arreglo a una forma de realización especial del invento, se mantiene el volumen de la solución de condensación sensiblemente constante en el curso de la insuflación, mediante adición de agua o de otros disolventes.

Exponemos a continuación algunos ejemplos, para que pueda formarse cabal juicio acerca del invento.

200.

EJEMPLO 1.

Se toman 300 gramos de urea y se calientan hasta la ebullición en 1500 gramos de formaldehído al 30%, acidulados con 5 cm³ de ácido acético al 10%, y en esta solución hirviente, se derrama en el transcurso de una

205.

media hora, una disolución de 300 gramos de urea en 500 gramos de formaldehído neutro al 30%. Después de una ebullición prolongada se introduce 4 cm³ más de ácido acético al 10%, luego se pone ^{a hervir} de nuevo la solución y se neutraliza.

210.

En ese momento el porcentaje en formaldehído de la solución se podrá determinar, por ejemplo, por el análisis siguiente:

215.

Se pesan 0,5 gramos aproximadamente del producto condensado, y se deja en reposo la masa pesada en 40 cm³, de una solución de NaHSO³, cuyo valor iodométrico es conocido y se gradúa después con una solución iodada determinada. La diferencia entre los valores de iodo permite determinar el formaldehído libre que existe en el producto condensado. En lo que respecta a este ejemplo

220.

se ha llegado a comprobar, por este análisis, que la solución neutralizada encerraba un porcentaje de 2,3% de formaldehído.

225.

La solución de condensación es luego calentada al bañomaría hasta llegar a una temperatura de unos 80° C, insuflándose aire mientras tanto. El volumen de la solución



- de condensación se mantiene constante añadiendo las convenientes cantidades de agua. El aire insuflado, que convendrá esté previamente purificado, se sigue inyectando hasta el momento en que un análisis acuse un porcentaje de formaldehído libre de 1,5% próximamente. Se interrumpe la admisión de agua y se prosigue la insuflación hasta que unos 500 gramos próximamente de agua son arrastrados por el aire. Luego se destila la solución de condensación en el vacío a 60° C. La solución de condensación deberá neutralizarse antes de la destilación, dándole después el grado de acidez debido o deseado. En el caso concreto que nos ocupa se añade a la solución neutralizada, y antes de su destilación, una cantidad de seis centímetros cúbicos próximamente de ácido acético al 10%. Dicho se está que también se podría proceder a la destilación en el vacío, tan pronto como se alcanza el deseado porcentaje en formaldehído, sin necesidad de expulsar de antemano una parte del agua prosiguiendo la insuflación. Asimismo, es factible insuflar el aire durante la destilación. La solución destilada es tratada luego, como de ordinario, para obtener los productos deseados.
- 230.
- 235.
- 240.
- 245.

EJEMPLO 2.

- Se toman 360 gramos de urea, se disuelven en 1800 gramos de formaldehído al 30%, acidulados por medio de 4 cm³ de ácido acético al 10%. En esta solución ácida se introduce, en el curso de una media hora, una solución de monometilol-urea que se obtiene partiendo de 240 gramos de urea y de 400 gramos de formaldehído. Después de introducidas todas estas cantidades se prosigue con la ebullición durante largo tiempo, añadiendo progresivamente unos 10 cm³ más de ácido acético, y luego se procede a la neutralización. El análisis acusará un porcentaje de formaldehído de 3,6%. Se inyecta luego aire o cualquier otro gas o vapor neutro, como por ejemplo, vapor de agua hasta que el análisis dé un porcentaje de 1.5% próximamente
- 250.
- 255.
- 260.



La insuflación y el tratamiento ulterior de la solución tienen lugar en la forma indicada para el ejemplo 1. Si se utiliza la solución para la fabricación de piezas coladas, se obtienen productos finales de una absoluta transparencia como el cristal y dotados de propiedades mecánicas de gran valor.

265.

EJEMPLO 3.

Se disuelven 600 gramos de urea en 2000 gramos de formaldehído neutralizado al 30%, añadiendo 2 cm³ de lejía de sosa al 10% y 134 gramos de alcohol metílico. Después de dejar hervir esta solución por espacio de media hora próximamente, se le añaden 15 cm³ de ácido fórmico al 10% dejando que continúe la ebullición de la solución ácida. Se neutraliza esta solución y se determina, por análisis el porcentaje en aldehído libre, el cual, en el caso que nos ocupa corresponde próximamente a 2'6%. Tanto la insuflación como la destilación se realizan de la misma manera que en el Ejemplo 1.

275.

EJEMPLO 4.

Se toman 100 partes de ácido carbónico en forma de cristales y se calientan al reflujo por espacio de una hora próximamente, con 300 partes en peso de formaldehído al 30% y 23,2 partes en peso de una lejía de potasa doblemente normal. En estas condiciones se produce una reacción marcadamente exotérmica. Se añade a la solución, cuando está todavía caliente, 5.8 partes en peso de ácido ftálico disuelto en alcohol, lo cual produce la descoloración de las materias agregadas. El porcentaje en formaldehído libre de esta solución será entonces aproximadamente igual a un 10%. Se introduce la solución en una cuba de destilación y se procede a llevar ésta a cabo inyectando vapor de agua y en el vacío a 40-50° C, hasta que el porcentaje en formaldehído ha descendido al 6%. Realizando la destilación por vapor de agua, es decir, si se utiliza agua para la insuflación, el volumen de la

280.

285.

290.

295.



300. solución de condensación quedará sensiblemente constante, de tal suerte que, por lo general no será preciso añadir agua. Habrá que procurar, además, durante la insuflación, que el porcentaje de ácido siga siendo constante para la solución.

305. Una vez que se haya alcanzado el porcentaje deseado en formaldehído, se destila en el vacío como de ordinario hasta el momento en que la masa se halla en condiciones de ser colada o vaciada en moldes, y se procede a su endurecimiento a una temperatura de 60-100° C., próximamente.

El procedimiento tal como queda descrito, puede ser aplicado, de una manera análoga, a la fabricación de productos de condensación, partiendo de la dicianodiamida y del aldehído o partiendo de otras materias iniciales.

310. Es evidente que el procedimiento puede tener igualmente aplicación en los procedimientos que se emplean para la obtención de productos de condensación en mezcla y, de una manera general, en todos los procedimientos para la obtención de productos de condensación de la clase indicada, y en los que el exceso de aldehído, que antes era necesario puede ser eliminado antes del endurecimiento.

N O T A.

320. 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 perfeccionado para la fabricación de productos de condensación"; caracterizándose por lo siguiente:

330. 1º.- Por el hecho de que para la realización del procedimiento se parte de materias orgánicas de la clase de aquellas que, como ocurre con la carbamida, la tio-



335. carbamida , la diacianodiamida y hasta los fenoles, dan con los aldehidos, y muy especialmente el formaldehido, productos de condensación que requieren desde el principio un exceso de aldehido, exceso que deberá ser eliminado en la medida de lo posible antes del endurecimiento de los productos de condensación, consistiendo, además, estos perfeccionamientos en someter la solución de condensación (obtenida partiendo de los productos iniciales y conteniendo un exceso de formaldehido) a un tratamiento por insuflación con aire o cualquier otro gas o vapor neutro, hasta que el porcentaje en formaldehido libre, contenido en la solución y que puede ser determinado por análisis, corresponda al límite inferior más bajo en que el tratamiento ulterior de la solución puede tambien ser factible sin formación de burbujas o sin gelatinización prematura, siendo luego tratada la solución como de ordinario.
340. 2º.= En un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 1ª, en el que la insuflación o inyección de aire, es efectuada en el curso de la destilación de la solución de condensación.
345. 3º.= En un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 1ª, el mantener la temperatura de la solución de condensación lo suficientemente baja, en el curso de la insuflación, para que la polimerización de la solución a condensar no prosiga, por decirlo así, en el curso de la insuflación.
350. 4º.= En un procedimiento como el que se especifica en la reivindicación 1ª, el mantener el volumen de la solución sensiblemente constante durante la insuflación añadiendo agua u otros disolventes.
355. 5º.= La obtención de productos de condensación por medio del procedimiento que se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
360. "Un procedimiento perfeccionado para la fabricación de productos de condensación"; segun queda substancialmente descrito en la presente memoria.
- 365.

120685

- 12 -



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

Madrid, 22 de Noviembre de 1930.

Société POLLOPAS LIMITED.

P.P.

FOR PAPER
NOV 22 1930
[Handwritten signature]