



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de la razón social suiza "SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA EN BASILEA", domiciliada en Basilea (Suiza), por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIAS PLÁSTICAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sabido está que aminas aromáticas, combinadas con formaldehído, rinden unos productos del todo divergentes entre sí, dependiendo ello de si la condensación tiene lugar sin el concurso de ácido o bien en un medio ácido. El aldehído prende siempre primariamente en el nitrógeno, con la característica esencial de ir formando el grupo azometínico $-N=CH_2$. Este producto primario de condensación, el formaldehído anhidro de anilina, constituye siempre el producto principal, al quedar combinados la anilina y el formaldehído neutralmente o

5.

10.

31



en presencia de insuficientes cantidades de ácido. Ya al estar en reposo va pasando ese cuerpo, en un principio fundible a baja temperatura, al estado de un polímero formaldehído anhídrido de anilina de más difícil solución, producto que a su vez, por medio de un enérgico tratamiento térmico —en presencia de reducidas cantidades de ácido y de otras adiciones, si fuese preciso— se transforma en resinas solubles y fundibles.

15. La formación de resinas tiene lugar, según Scheiber-Sändig, "Las resinas artificiales" (1929), pág. 98, no por formación de series eslabonadas de metileno, sino de modo preponderante por polimerización del grupo azometínico. Las resinas no pueden ser utilizadas para elaborar con ellas materias plásticas comprimibles, pero sí son susceptibles de quedar transformadas, bajo determinadas circunstancias, y agregando más aldehídos, en resinas comprimibles y utilizables, debido a que, según es de presumir, se presenta una parcial transposición.

25. Productos de condensación muy de otro modo estructurados, se engendran en presencia de suficientes cantidades de ácido. Aquí experimenta transposición el formaldehído anhídrido de anilina, tanto de formación acabada como de generación intermedia, mientras el grupo de metileno va prendiendo en el núcleo. Esa transposición se desenvuelve de modo muy rápido y completo en presencia de cantidades equimoleculares de ácidos minerales, pero también cabe provocarla por medio de ácidos orgánicos. Los productos de condensación, obtenidos en solución ácida con 1 mol. de formaldehído, se consideran

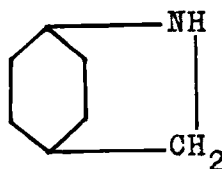
30.

35.

40.

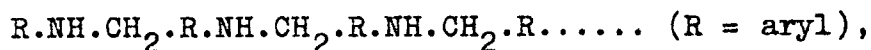
como un polímero alcohol anhidro-p-amidobencílico. Si bien éste queda definido en la literatura más antigua (véase Beilstein II, tomo complementario, 646) como anhidrido interno

45.



31

no obstante, los trabajos más recientes de Staudinger sobre la estructura concatenaria de semejantes combinaciones altamente polímeras, tales como el paraformaldehído, el styrol y otros similares (véase informe 53, 1073, /1920/ y 59, 3019, /1926/) hablan decididamente a favor de una formulación, concebida acaso de este modo:



formulación apoyada también por el hecho de que tanto este alcohol anhidro-amidobencílico (véase patente alemana nº 98.813) como también la simple anilina amidobencílica (véase patente alemana nº 75.674), tratados al azufre, pasan a formar combinaciones de tiazol, cosa que tan sólo halla adecuada explicación al suponer en ambos casos como básica la agrupación $R.NH.CH_2.R$.

55.

Estos productos, obtenidos en solución ácida, a base de cantidades equimoleculares de anilina y de formaldehído, son unos polvos amorfos, fundibles, no endurecientes, los cuales, aunque no resulten solubles en alcohol y benzol, lo son, no obstante, en otros muchos

60.

solventes de ebullición a temperatura más elevada.

Cantidades adicionales de aldehído se entrelazan con estas concatenaciones, probablemente formando puentes de metileno del tipo difenilmetánico ($-R.CH_2.R-$),

70. haciendo que aquellas vayan constituyéndose por fusión en moléculas de fuerte trabazón. Representan estos productos unos polvos insolubles e infusibles, que al prensárseles bajo una compresión suficiente y a una temperatura algo elevada, rinden unos comprimidos mecánica y eléctricamente del todo superiores. La única desventaja de estas resinas viene a ser su escasa fluidez y su insolubilidad en los solventes usuales.



3 1

75. Manifiestamente es una fusión de cierto número mayor de moléculas por medio de puentes de metileno del tipo $-R.NH.CH_2.R-$ y $-R.CH_2.R-$, premisa del desenvolvimiento de las propiedades mecánicas insólitas de estas resinas.

80. En las memorias de patentes españolas números 115.271, de 14 octubre 1929, 115.443, de 25 octubre 1929, 115.583, de 5 noviembre 1929, 123.530, de 3 julio 1931, 123.567, de 8 julio 1931, y 123.577, de 10 julio 1931, de la entidad requirente, adújose la prueba de que resinas de igual tipo pueden obtenerse mediante tratamiento adicional de las resinas fusibles, elaboradas en presencia de cantidades de ácido algo mayores, aportando cantidades supletorias de aldehído, y que también las resinas infusibles de este grupo son capaces todavía de asimilar aldehído, sin que para esta condensación hiciese falta ácido.

90. En tanto, pues, que resinas elaboradas en solución ácida, a base de cantidades adicionales de aldehído, rinden sin más resinas de una excelente solidez al par que muy buena resistencia térmica, resulta que, por el contrario, las resinas azometínicas son susceptibles

100. tan sólo bajo determinadas condiciones de un endurecimiento en grado tal que resulten aprovechables para la obtención de cuerpos comprimibles. Verdad que tienen en su favor la gran ventaja de resultar solubles en solventes de baja ebullición y que en tal forma se les puede emplear para la impregnación de material de carga,

105. con lo que se consigue una trabazón muy homogénea e íntima del aglutinante con el substrato. Por medio del tratamiento complementario con aldehidos, y en caso dado con ácidos, pueden quedar endurecidas entonces lo suficiente para que las mezclas resulten prensables.

110. Mas estas resinas no pueden rivalizar en cuanto a sus propiedades mecánicas con los productos elaborados en solución ácida, lo cual, al parecer, tiene su razón en que la transposición del grupo azometínico en puentes de metileno no tiene lugar sino en parte.



115. De modo que quedan abiertos tres caminos para la elaboración de resinas amínicas prensables:

1º) Por condensación de aminas aromáticas primarias en solución ácida, con más de 1 mol. de aldehido. Las resinas rinden unos comprimidos muy buenos, pero tan

120. sólo son solubles en clorhidrinas.

2º) Por condensación idéntica, con sólo 1 mol. de aldehido, y por tratamiento subsiguiente de las resinas fundibles, con aldehidos y aldehidógenos. También estas resinas rinden excelentes cuerpos prensables, tienen

125. una mayor fluidez, y las materias primas, fusibles, y una parte de los productos intermedios resultan solubles en muchos solventes téonicos, mas no en alcohol o en benzol.

- 3º) Por condensación de formaldehído y de bases aromáticas primarias, en cantidades equimoleculares, 130. sin o con cantidades insuficientes de ácido; en caso dado por transformación en resinas fusibles y por endurecimiento subsiguiente mediante el tratamiento con aldehídos, casi siempre en presencia de alguna cantidad reducida de ácido, a unas temperaturas no demasiado 135. elevadas. Las materias primas resultan de una mejor solubilidad que las mencionadas bajo 1 y 2; la solubilidad, con todo, no es todavía ideal, y los productos obtenidos ocupan un término medio entre las resinas azometínicas quebradizas, fusibles a temperatura relativamente baja, y las resinas amínicas, de contextura tenaz según 1º y 2º. 140.



- Una resina de fácil endurecer, soluble en solventes corrientes y baratos, y que se presta de igual modo que las resinas fenólicas para embadurnar, empapar 145. o impregnar cualquier fondo, formado o sin formar, resultaría susceptible de una aplicación técnica muy difusa, por esas propiedades eléctricas y mecánicas sobresalientes de las resinas amínicas.
150. Esto sentado, se averiguó que no decide de por sí la índole resinosa de un material acabado de elaborar el si conviene o no seguir endureciéndolo y con ello la obtención de unos buenos comprimidos, sino más bien la presencia de puentes metilénicos en la forma 155. que la experiencia ha demostrado ser particularmente favorable, o sea como combinación $-R.NH.CH_2.R-$ y $-R.CH_2.R-$ (R = aryl). Se ha comprobado que inclusive bases de amina oleicas, integradas por tan sólo dos nú-

160. oleos, religados por semejante trabazón metilénica, y con mayor motivo aun bases de metileno plurinuclearias, análogamente estructuradas, cuyo contenido sea inferior a 2 mols. de metileno por 2 mols. de amina aromática, se prestan a quedar endurecidas, con cantidades adicionales de aldehido, procurando siempre que éstas sean
165. tales que el contingente total de aldehido, por unidad nuclearia de aryl, sea 1,2 a 1,5 mol. y más, de modo que resulten unas excelentes mezclas de compresión, muy semejantes a resinas, obtenidas en solución ácida, y superior a las obtenidas a base de derivados azometínicos, y aun echóse de ver que en algún que otro núcleo de estas bases puede estar substituído el grupo de aminas por el de óxidos, como por ejemplo en el de la anilina p-xibencílica.
- 170.

- Como bases de los grupos descritos que interesan como materias primas, sean citadas: la amidobencilanilina y sus homólogos y análogos de más subido contingente molecular, según quedan descritos, por ejemplo, en la memoria de la patente española número ; el diamidodifenilmetano-p y sus derivados; además, las
175. oxibencilarilaminas, que pueden obtenerse mediante condensación de mono- y polimetilolfenoles con bases aromáticas primarias o con bases Schiff con fenoles, así como los derivados que en las síntesis más arriba descritas se originan al quedar substituído el formaldehido por otros aldehidos, tales como el furfurol, la acroleína, el aldehido crotónico y otros análogos. No hace falta alguna que las bases queden integradas por aldehidos y aminas o fenoles; puede emplearse del mismo mo-
- 180.
- 185.



do la amidobencilanilina, obtenida del cloruro de nitrobenzilo y de anilina, y de la reducción subsiguiente.

190. Todas estas bases contienen siempre menos de 2 mols. de metileno o bien metileno substituído sobre 2 núcleos aromáticos. No hace falta que las combinaciones citadas queden aisladas en estado puro, sino que cabe emplear

195. ventajosamente mezclas de ellas, tales como van surgiendo en el curso de la elaboración. Del propio modo pueden asimismo emplearse, claro está, mezclas de bases aisladas.

Cuanto más se aproxime el contingente de aldehído a la proporción equimolecular, tanto más acusada se destaca la índole resinosa de la combinación, en tanto que las combinaciones binucleares suelen las más de las veces ser de índole oleica. Por encima de unas 0,85 mol. de metileno, suele asimismo la solubilidad ir decreciendo y todo el comportamiento aproximarse al de las resinas de amina equimoleculares, fusibles, obtenidas a base de ácido.

200.

205.



Las combinaciones nuevas resultan solubles en la mayor parte de solventes usuales, especialmente en mezclas de varios solventes; forman sales a base de ácidos minerales, y consienten una ulterior compensación, en condiciones de las más divergentes, con aldehídos complementarios y elementos aldehídógenos, tales como el formaldehído, el furfurool, los polimetilolfenoles, la acroleína y otros similares, en lo que cabe, o bien proponerse directamente el obtener resinas infusibles e insolubles, o bien preparar combinaciones intermedias aun más solubles, susceptibles de endurecerse, las cua-

210.

215.

220. les, a una temperatura elevada, con o sin presión, pasan a la condición de productos insolubles e infusibles. En solución ácida se dejan condensar las bases con formaldehído en forma análoga que la anilina, para constituir resinas que resultan en extremo semejantes a las ya conocidas por las patentes de la requirente que a
225. continuación se citan, con lo que seguramente quedará ya demostrado su carácter de elementos precursores de estas resinas: memorias de patentes españolas números 115.271, de 14 octubre 1929, 115.583, de 5 noviembre 1929, 123.530, de 3 julio 1931, 123.567, de 8 julio
230. 1931, y 123.577, de 10 julio 1931. De mucha mayor importancia, sin embargo, es su facultad de quedar condensadas aun a presencia de muy reducidas cantidades de ácidos y en muchos casos siquiera sin catalizantes ácidos, formando unas resinas muy utilizables, solidificables e insolubles después de endurecidas. Rinden estas
235. resinas unos cuerpos comprimibles de bastante mayor resistencia térmica y de mejores condiciones mecánicas de las que en paridad de circunstancias pueden obtenerse a base de aminas no metilénicas y de resinas azometínicas.
240. Asimismo resulta posible ir reduciendo por condensación, por etapas, diversos aldehídos, debido a lo cual las propiedades experimentan fuerte alteración.



245. El nuevo procedimiento se presta muy particularmente para la obtención de mezclas comprimibles, de resinas amínicas, muy homogéneas y de buena flúidez con elementos de carga, tales como harina de madera, polvo de asbesto y otros similares, mediante impregnación del material de carga por las bases que, calentadas, suelen

250. casi siempre ser de bastante flúidez, o bien, por soluciones concentradas de las mismas, no sometiéndolas sino después de obrada dicha impregnación al tratamiento con aldehidos subsiguiente. La duración del prensado puede quedar bastante reducida mediante un preendurecimiento a temperaturas módicas. En muchos casos pueden elaborarse hasta las mismas bases finales a presencia de los elementos de carga, con lo cual queda garantida una aglutinación aun más íntima del elemento de carga con la resina. A menudo se acierta también a obtener combinaciones solubles de las materias primas con aldehidos,
255. con las que puede darse una capa a unos padrones, por ejemplo en forma de largas tiras de tejido o de papel, que luego pueden endurecerse sin otro solidificante, mediante sólo una compresión a temperatura elevada.
- 260.

- La rapidez del endurecimiento puede quedar en gran manera influída mediante aditamentos catalíticos de índole ácida o básica, según el carácter de la resina.
- 265.

Ejemplo 1

- 100 partes de amidobencilanilina, preparada según la patente alemana número 87.934, se mezclan con
270. 100 partes de furfurol, agregando a la solución flúida así obtenida 200 partes de harina de madera en el Werner-Pfleiderer. La masa homogénea se calienta luego en el recipiente cerrado durante 15 horas a 50° y 4 horas más a 110°, secándola luego al vacío. Mediante una molienda, que deberá hacerse aditando 2 partes de ácido esteárico, se obtiene un polvo comprimible casi negro, que, pasado por la prensa a 160°, se vuelve hecho un
- 275.



comprimido homogéneo, de muy buena resistencia térmica.

Ejemplo 2

280. 279 partes de anilina (3 mols.) se mezclan a 60°, rápidamente, con 123 partes de un formaldehído al 40% (1,5 mol.). La temperatura de la mezcla sube a los 70°, el agua reactiva se decanta y queda eliminada por el embudo separador. El formaldehído anhidro de anilina ya formado, queda en estado de solución y no se va decantando sino al cabo de un reposo prolongado, por lo que conviene proceder sin demora al tratamiento de la solución. Agitando vivamente, se agregan entonces 5 partes de ácido clorhídrico concentrado, después de lo cual sobreviene inmediatamente una considerable elevación de temperatura, la cual deberá quedar mantenida estacionaria a los 70° por una enérgica refrigeración. Luego se invierten a 70-90°, 52 partes de formaldehído-anilina anhidra, previamente heñidas con algo de alcohol para su mejor impregnación. Así se obtiene una cabal solución. Al cabo de una hora se neutraliza el ácido con 50 partes de una solución normal de sosa, expulsando la anilina excedente con vapor de agua. Queda como remanente un espeso aceite amarillo, que se va solidificando al enfriarse, sin que cristalice. La proporción molecular entre el metileno y la anilina es la de 0,73:1; de modo que, en lo esencial, nos hallamos frente a una concatenación de 4 restos de anilina, religados por 3 grupos metilénicos.
- 285.
- 290.
- 295.
- 300.
305. 140 partes de esta base se disuelven en 100 partes de una mezcla de benzol-alcohol, y se amasan con



- 140 partes de harina de madera. Luego se agregan, sin dejar de mezclar continuamente, 3 partes de ácido esteárico y 70 partes de formaldehído al 40%, calentado durante 1 hora en el recipiente mezclador cerrado. La mezcla, después de sometida a un tratamiento térmico por durante otras 16 horas, a 60°, queda luego sometida a un secado al vacío y luego molida. Prensándola a 155°, se obtienen unos comprimidos homogéneos, de buenas propiedades mecánicas y eléctricas.
- 310.
- 315.

Ejemplo 3

- 160 partes de toluidina-o (1,5 mol.) se disuelven en 80 partes de éter acético, y luego se agregan en frío 160 partes (1,5 mol.) de formaldehídoanilina anhidra, heñidas en mezcla con alcohol. La solución queda acelerada mediante aditamento de otras 50 partes de éter acético. Se deja en reposo durante la noche, se neutraliza con sosa, eliminando la toluidina excedente mediante destilación a corriente de vapor. El remanente viene a ser una pasta espesa y pardusca, bastante flúida al entrar en calor, y que contiene 0,78 mol. de metileno por cada unidad molecular de base, quedando así integrado por 3 mols. de anilina, 1 mol. de toluidina y 3 puentes de metileno, a lo que parece.
- 320.
- 325.
- 330.
- 335.





liendo con 25 partes de furfurol y 3 partes de estarato de cinc, preendureciendo el polvo durante 10 horas a 60°. El polvo, de tono oscuro, consiente un tratamiento a 160°, y se obtienen unos comprimidos homogéneos, casi negros.

340.

Ejemplo 4

100 partes de nitrobencilanilina-p se disuelven en 600 partes de alcohol, mezclando 30 partes de cloruro de calcio y sometiendo a cocción el conjunto en el refrigerador de reflujo. Luego se van invirtiendo, en diminutas porciones, 200 partes de polvo impalpable de cinc, continuando la cocción hasta la completa decoloración, y filtrando en estado aun caliente. La solución se deslíe en 30 partes de sosa y un poco de agua, al objeto de eliminar el cloruro de calcio, revolviendo durante bastante tiempo, y luego se filtra. Una vez eliminado por destilación el alcohol, queda como remanente la amidobencilanilina, en forma de un aceite espeso, de colorido algo oscuro.

345.

350.

355.

49,5 partes de esta base (1/4 mol.) se deslíen en 1000 partes de ácido clorhídrico al 2%; luego se filtran y, agitando fuertemente la mezcla, a 30°, se hace una mezola con 30 partes (0,37 mol.) de un formaldehido al 40%. Sube entonces la temperatura a 40°, y se la mantiene así por espacio de unos 20 minutos; luego se pasa a neutralizar, filtrar y lavar la lejía de sosa. El polvo, voluminoso e infusible, así obtenido, puede pasarse por la prensa a 145°, saliendo unos comprimidos de tono claro, de muy buenas propiedades así mecánicas

360.

365.

como eléctricas.

Ejemplo 5



100 partes de la base obtenida, según el ejemplo 2, se disuelven en 300 partes de alcohol y 100 partes de éter acético y, a 50°, revolviendo bien, se

370. echan rápidamente 250 partes de un formaldehído al 40%. El sedimento que se forma en un principio adquiere pronto las características de resina blanda. Después de 15 minutos, mediante aditamento de agua, queda precipitada todo lo más posible la resina, separada ésta de la
375. lejía madre y disuelta al benzol-alcohol. Con esta solución se impregna entonces una lira larga de tejido, sometiéndola durante 15 horas, a 60°, a un endurecimiento previo, y luego a un secado, para después recortar trozos de tamaño conveniente, estivar éstos y prensarlos.
380. Obtiénense así unos cuerpos comprimidos homogéneos, de cualidades excelentes.

Ejemplo 6

650 partes de clorhidrato de anilina (5 mols.) se disuelven en 2000 partes de agua, agregando rápidamente, a 40°, 328 partes (4 mols.) de un formaldehído

385. al 40%. La temperatura va subiendo a unos 60°. Entonces se calienta a 80°, sosteniendo esta temperatura durante aproximadamente 1 hora; luego se neutraliza con sosa, eliminando las exiguas cantidades de anilina que aun
390. hubiesen quedado, mediante destilación por corriente de vapor. Queda como remanente una substancia resinosa, oleica al entrar en calor, de un rendimiento excelente, muy semejante a la base obtenida según el ejemplo 2.

200 partes de esta resina se disuelven en 400

395. partes de alcohol-benzol, y se mezclan luego con 30 partes de éter acético y 100 partes de aldehído crotónico, bajo refrigeración. Iníciase una reacción muy activa, en cuyo curso se va segregando una resina roja. Aun se va calentando durante algunas horas, a 60-80°,

400. en el refrigerador de reflujo. Expulsado el solvente y triturada la resina con solución de sosa, se la lava, seca y muele. La resina resulta de una fluidez excelente y se va endureciendo, al quedar sometida a prensado, formando unos comprimidos insolubles e infusibles, de



405. buenas propiedades.

Ejemplo 7

150 partes de la base grasosa obtenida según el ejemplo 2, se disuelven en 100 partes de alcohol-benzol, se mezclan con 5 partes de éter acético y se amasan con 410. 150 partes de harina de madera. Al cabo de 1/4 de hora se agregan 80 partes de acroleína, sin dejar de trabajar la masa activamente, para luego ir mezclando en el aparato cerrado, durante algunas horas, a 50°. Luego se seca al vacío, moliendo con adición de 8 partes de paraformaldehído y 3 partes de ácido salicílico. Obtiene- 415. se un polvo comprimible, que, fluyendo bien en la prensa, a los 150°, va endureciéndose rápidamente, rindiendo unos comprimidos muy homogéneos, de buenas propiedades.

Ejemplo 8

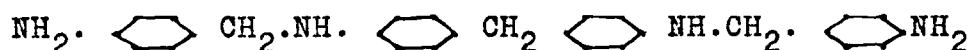
420. 100 partes de diamidodifenilmetano se someten a disolución en 1000 partes de agua y 150 partes de ácido clorhídrico concentrado, incorporándose a 40° 112 par-

tes de un formaldehido al 40%, revolviendo la mezcla siempre activamente. Al calentar a 50°, se precipita al poco rato una resina blanda y gelatinosa. Se mantiene durante media hora a una temperatura de 50-60°, neutralizando con lejía de sosa y lavando bien el polvo así obtenido, que es infusible e insoluble. A los 185-190° se la puede prensar, y van saliendo unos comprimidos de consistencia tenaz y de propiedades mecánicas y térmicas muy buenas.



Ejemplo 9

198 partes de diamidodifenilmetano (1 mol) se disuelven en 500 partes de alcohol, agregando, sin dejar de remover siempre, 164 partes de un formaldehido al 40% (2 mols.). Se calienta durante 1/2 hora al baño maría, se entibia, se filtra y se seca. El producto viene a ser un análogo de la formaldehidoanilina anhidra. Entonces se trituran 100 partes de este producto con 250 partes de anilina y 120 partes de éter acético; se forma una solución amarilla y espesa, que después de varias horas de reposo ha de ser neutralizada con sosa, y despojada de la anilina excedente bajo la acción del vapor. Obtiénense 165 partes de un aceite espeso, que acaso responda a la fórmula:



Se disuelve la nueva base en benzol, se mezcla con 5 partes de ácido salicílico, se amasa con 170 partes de harina de madera, y se agregan 140 partes de formaldehido. Después de mezclada a fondo, se calienta la masa

en recipiente cerrado durante 20 horas a 60°, secando luego al vacío. El polvo prensable muestra tener buena flúidez, y los comprimidos, obtenidos del modo usual, acusan buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

455.

Ejemplo 10

108 partes de m-fenilendiamina (1 mol.) se someten a decocción en el refrigerador de reflujo, con 100 partes de alcohol y 114 partes de cloruro de bencilo (0,9 mol.) durante 10 horas. Luego se alcaliza con

460.

solución de sosa, y se acaba agitando con benzol. Se obtiene la monobencilfenilendiamina en forma de aceite de tono oscuro. 100 partes de esta base se disuelven en 100 partes de alcohol-benzol, se mezclan con 3 partes de éter acético y se amasa a fondo con 100 partes

465.

de harina de madera. Luego se agregan en la máquina mezcladora 60 partes de un formaldehido al 40%, amasando durante 5 horas en el mezclador cerrado, a 50°. Se seca al vacío, se muele y se prensa del modo usual. Obtiénense cuerpos comprimidos homogéneos, de buenas propiedades.

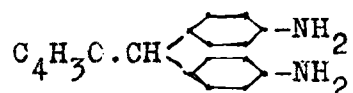


470.

Ejemplo 11

133 partes de la base colorante furfurol ("Furfurol Farbbase") preparadas según Schiff, Anales 200 (1880) p. 355, según la fórmula presumible

475.



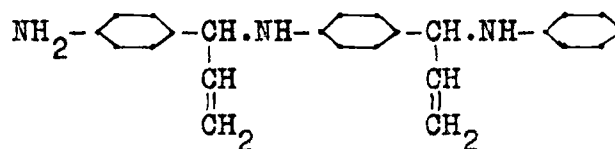
correspondiente a 1/2 mol., se disuelven en 130 partes de benzol-alcohol y se amasan con 230 partes de harina

de madera. Luego se agrega una solución de 5 partes de éter acético, en 100 partes de alcohol (algo más de 1 mol.) y se continúa mezclando hasta haber conseguido una impregnación homogénea del elemento de carga. Luego se va preendureciendo la masa, lo cual conviene hacerlo en recipiente cerrado, durante 20 horas a 60° y otras 6 horas a 80°, secándola después al vacío. La molienda arroja un polvo negro que, fluyenco bien a 165°, puede quedar comprimido rápidamente, formando cuerpos de un negro brillante, muy resistentes al calor.

Ejemplo 12

93 partes de anilina (1 mol.) se disuelven en 100 partes de alcohol, agregándose 56 partes de acroleína (1 mol.) bajo refrigeración al hielo. Las componentes reaccionan, coloreándose rojas y con vigorosa entonación térmica. Se calienta como remate de reacción durante dos horas en el refrigerador de reflujo, en cuyo curso la solución se enturbia, decantándose un aceite grasoso. El producto anhidro de anilina y acroleína formado en la primera fase, permite ahora una combinación con anilina, del propio modo como el formaldehído anhidro de anilina, mediante que se agreguen a la solución arriba indicada 93 partes de anilina, incorporando a 60° 20 partes de ácido clorhídrico concentrado. La temperatura sube a 90°. Al cabo de una hora se neutraliza con sosa; el alcohol y la anilina se expulsan al vapor, y la resina remanente se lava y seca. La composición corresponde a la fórmula:





100 partes de esta base se disuelven entonces en alcohol-benzol, mezclándolas con 100 partes de harina de madera, agregando luego 82 partes de un formaldehido al 40%, y 3 partes de ácido salicílico, amasando el conjunto enérgicamente. Al cabo de un tratamiento térmico de 24 horas, a 60°, en recipiente cerrado, se seca la masa y se la muele. A los 165° puede prensarse el polvo, que rinde unos comprimidos muy buenos.

515.

Ejemplo 13

94 partes de fenol (1 mol.) se disuelven en la cantidad conveniente de fuerte lejía de sosa, y se mezclan en frío con 85 partes de un formaldehido al 40% (algo más de 1 mol.). Después de estar en reposo durante varios días, a temperatura ambiente, contiene la solución principalmente una mezcla de alcohol oxibencílico-o y -p. Entonces se procede a neutralizar cuidadosamente con la cantidad teórica de ácido acético, incorporando en tres veces, cada vez 60 partes de anilina, con lo que los alcoholes oxibencílicos quedan absorbidos por la anilina, casi en la misma proporción cuantitativa. La solución obtenida en anilina de los oxialcoholes se mezcla entonces en algunas gotas de ácido acético, y se calienta el conjunto rápidamente hasta la ebullición. Decantando el agua se condensan los alcoholes con la anilina, formando una mezcla de oxibencilanilina-o y -p. Mediante destilación al vapor de la solución de anilina,

520.

525.



37

530.

535. cuidadosamente neutralizada, se obtiene la mezola de las oxibencilanilinas isómeras en forma de un aceite de tono oscuro. 150 partes de estas bases se disuelven entonces en 100 partes de alcohol-benzol, mezclándolas a fondo con 150 partes de harina de madera, agregando luego 80 partes de un formaldehído al 40% y 5 partes de éter acético, amasando el conjunto durante una hora.
540. Después de un preendurecimiento de varias horas, a los 60°, se procede al secado, moliendo con 3 partes de estearato de cinc. Prensado a 165°, se obtienen unas materias plásticas de excelentes cualidades. Mediante un reducido aditamento de cal, pueden aun abreviarse la duración del prensado.
545. duración del prensado.

Ejemplo 14

550. 108 partes de cresol crudo (1 mol.) se disuelven con la cantidad precisa de lejía fuerte de sosa, vertiéndolas bajo buena refrigeración en 180 partes de un formaldehído al 40% (2,2 mols.). Se deja reposar durante algunos días a temperatura de habitación, neutralizando cuidadosamente bajo refrigeramiento frigorífico, con ácido clorhídrico frío, aditando una reducida cantidad de sosa, para frustrar certeramente todo asomo de reacción ácida. Saturando la solución con cloruro de sodio, queda decantada y eliminada la mayor parte de los polimetilolcresoles formados, en forma de un jarabe espeso. La lejía madre se incorpora ahora, agitando a fondo, con 93 partes de anilina (1 mol.), con lo que la
555. reacción ácida. Saturando la solución con cloruro de sodio, queda decantada y eliminada la mayor parte de los polimetilolcresoles formados, en forma de un jarabe espeso. La lejía madre se incorpora ahora, agitando a fondo, con 93 partes de anilina (1 mol.), con lo que la
560. anilina irá absorbiendo el resto de los productos de condensación solubles al agua. Luego se junta el extrac-



- to de anilina con el contingente antes decantado de polimetilolcresoles, agregando 5 partes de éter acético y calentando durante bastante tiempo a 60° , y luego a
565. 100° . El aceite, en un principio bastante flúido, se va espando rápidamente, para pasar finalmente una resina dura y tenaz, que seguramente debía de haber venido formándose por efecto de la condensación primaria de un grupo de metilol, procedente del polimetilolcresol con
570. la anilina, análogamente al ejemplo 13, y del endurecimiento subsiguiente por el formaldehído eliminable por decantación, existente en la molécula. Haciendo la compresión a los 165° , se pone fin al endurecimiento, formando unos comprimidos infusibles e insolubles, de cualidades muy buenas. Mediante aditamento de furfurol,
575. paraformaldehído, hexametenotetramina y de otros aldehidos o substancias aldehídógenas, se mejora y acelera el endurecimiento. Puede la resina elaborarse asimismo directamente, en presencia de algún elemento de carga,
580. mediante que se vaya impregnando la harina de madera con la cantidad de anilina que resultase del cálculo, y amasando luego con el polimetilolcresol y con algo de éter acético. Tras un adecuado preendurecimiento, en caso dado a presencia de cantidades supletorias de un
585. aldehído, se obtienen, mediante molienda, unos polvos prensables, susceptibles de rendir unos comprimidos excelentes.



31

Ejemplo 15

- Una solución de polimetilolfenol, preparada análogamente al ejemplo 13, que se formó a base de 94 par-
- 590.

- tes de fenol (1 mol.) y 164 partes de un formaldehido al 40% (2 mols.), queda mezclada con otra solución consistente en 260 partes de clorhidrato de anilina (2 mol.) en 600 partes de agua y 200 partes de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta durante aproximadamente 1 hora a 60°, para llevar a cabo la condensación, cuyo término se revela por enturbiamiento de la solución. El producto de la condensación puede decantarse con sosa, en forma de una resina soluble al alcohol-benzol, resina que puede endurecerse con cantidades supletorias de aldehido. Si se prescinde de la decantación del producto de condensación, agregando a la solución ácida de condensación 140 partes de un formaldehido al 40%, se origina pronto un precipitado rojo, que al neutralizarse con sosa pasa a ser un polvo amarillo, que se lava y seca, y que al pasar por la prensa a los 160° en estado de muy buena fluidez, se transforma en unos comprimidos opacos e infusibles.
- 595.
- 600.
- 605.

Ejemplo 16

610. 100 partes de la base obtenida según el ejemplo 2 se disuelven en 100 partes de alcohol-benzol y se amasan con 200 partes de harina de madera. Entonces se agregan 100 partes de polimetilolcresol, que han de quedar preparadas y aisladas previamente, según el ejemplo 13, disueltas en 100 partes de alcohol, y este conjunto se amasa durante bastante tiempo. La masa se va espesando rápidamente y ha de pasar durante bastante tiempo a 60° por un preendurecimiento, después de lo cual aun se calienta algunas horas a 90°, para proceder
- 615.



620. luego al secado y a la molienda. El polvo prensable muestra buena flúidez y se endurece rápidamente bajo la compresión, rindiendo valiosos comprimidos. El endurecimiento se obtiene en este caso mediante eliminación del formaldehído, contenido en el polimetiloloresol, mediante decantación.

N O T A

Esta patente de invención deberá recaer sobre las reivindicaciones siguientes:-

630. 1. Procedimiento para la obtención de productos de condensación plastificables y endurecibles, como material plástico, caracterizado por el hecho de que bases de amina o bases de oxiamina, bi- o plufinuclearias, cuyos núcleos están religados directamente o indirectamente, por menos de dos mols. de grupos de metileno, substituídos o no substituídos por cada 2 mols. de restos aromáticos, y que contienen cuanto menos tantos grupos de amido o de oxiamido como haya núcleos religados, se someten a tratamiento con aldehidos o sustancias que rindan aldehidos, haciéndoles pasar, si falta hiciese, por un preendurecimiento a temperaturas moderadas, después de lo cual los productos de condensación obtenidos han de endurecerse a temperaturas más elevadas, con o sin compresión, para formar materias plásticas infusibles e insolubles.
645. 2. Procedimiento para la obtención de materias plásticas.



31



Todo según queda descrito en la memoria que antecede y con referencia a cada uno de los ejemplos presentados.

650.

La presente memoria consta de veinticuatro hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, a 31 de enero de 1933.

JAIIME ISERN

P. P.