



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ò N

a favor de la SOCIEDAD PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA EN BASILEA, residente en Basilea (Suiza), por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE CONDENSACIÓN POCO MOLECULARES, AZOADOS Y QUE SON SOLUBLES EN DISOLVENTES CON BAJO PUNTO DE EBULLICIÓN".-

- . †

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sabido es que los fenoles que contienen activos grupos metilénicos, tales como por ejemplo grupos de oximetilo o clormetilo se resinifican fácilmente, convirtiéndose en compuestos insolubles.

5 Si se condensan los fenolmonoalcoholes con aminas aromáticas, entonces se obtienen bases oxiaminicas sin que sean necesarias especiales medidas de precaución. De este modo se obtiene, por ejemplo, por cocción de saligenina con anilina, la o-oxibenzilanilina.

10 También los fenolpolialcoholes y sus homologos



◀ y análogos dan con exceso de amina productos similares, solubles en la mayor parte de los casos en benzol, acetona y mezclas de alcohol-benzol.

De un modo muy distinto se comportan los  
15 fenolpolialcoholes y sus análogos al ser condensados con cantidades de bases aminicas mas pequeñas de las que son necesarias para la saturación de todos los grupos metilénicos activos, produciendose la condensación rápidamente, con formación de una resina insoluble é infusible.

20 Al cocer, por ejemplo, una mezcla de 1 mol de fenoldialcohol con 1 mol de anilina, entonces la fusión se condensa rapidamente, formandose una resina insoluble é infusible.

Se ha descubierto que tambien las bases oxí  
25 aminicas, que contienen todavia activos grupos metilénicos, preferentemente grupos de metilol, pueden obtenerse en un estado facilmente soluble, obviamente monomero o al menos, poco molecular, si la condensación se interrumpe en el momento oportuno. Los tiempos de reacción  
30 admisibles dependen ampliamente de las condiciones de reacción escogidas, tales como la temperatura, luego de la presencia o ausencia de los medios de condensación, de su cantidad y efectividad, de la dilución de los componentes y aun de otros factores. Unas cuantas pruebas  
35 efectuadas bastan para determinar en cada caso la duración de reacción admisible. De este modo se obtienen de cresoldialcohol y anilina en suspensión acuosa, levemente alcalina o neutra, todavia después de calentar durante varias horas a 95°, productos solubles en alcohol, en  
40 un medio levemente acido, quedando la solubilidad algo



reducida ya después de dos horas, y en una solución fuer-  
tamente acida se obtienen ya a 50° productos de condensa-  
ción difícilmente solubles. La condensación puede efec-  
tuarse también en disolvente orgánicos, tales como por  
45 ejemplo los alcoholes.

Bien que las nuevas bases tengan una tenden-  
cia pronunciada hacia la polimerización o condensación,  
se pueden, sin embargo, eliminar las impurezas volátiles  
tratando dichas bases a temperaturas moderadas, convenientemen-  
50 te bajo presión reducida, con gases inertes o vapores,  
preferentemente con vapor de agua. Ello permite el em-  
pleo de materias primeras baratas, tales como por ejem-  
plo la cresola bruta técnica, y hasta de los aceites de  
alquitrán que contienen cresola, merced a lo cual, es-  
55 tos valiosos productos se hacen de un modo extraordina-  
rio fácil y económicamente accesibles. Al emplearse ma-  
terias primeras más puras se puede conseguir de un modo  
todavía más sencillo una ausencia de olor prácticamente  
suficiente, extendiendo los compuestos en delgada capa,  
60 por ejemplo mezclándolos con materiales de relleno y ex-  
tendiéndolos sobre tiras de materia fibrosa para someter  
los a temperatura moderada de unos 50 - 100° a presión  
reducida, por ejemplo, en una caja secadora por vacío.  
Las impurezas volátiles, presentes en muy pequeña canti-  
65 dad, quedan suficientemente eliminadas por estas simples  
medidas.

El procedimiento según la presente inven-  
ción permite obtener las más diversas bases oxiaminicas  
prácticamente puras y en forma particularmente favorable  
70 a los fines técnicos, pudiendo obtenerse dichas bases, en



la mayoría de los casos, como aceites espesos o viscosos, resinas blandas, o con temperatura corriente, como cuerpos sólidos los cuales, según el grado de condensación, son solubles en el alcohol corriente, o en mezclas de alcohol-benzol y acetona.

Como materias primeras entran en consideración principalmente los derivados de metilol y clorometilol del fenol, de los fenoles sustituidos por grupos de alquilo o arilo y fenoles plurinucleares, tales como por ejemplo el isopropildioxidifenil y analogos así como sus eteres, tales como por ejemplo el eter de alquilo, oxialquilo o polioxialquilo y analogos, y como aminas la anilina y alquilanilina y sus homologos, así como las bases aminicas plurinucleares y bases metilenaminicas, tales como por ejemplo la amidobencilanilina, diamidodifenilmetano, bencidina y análogos.

Los eteres de los fenolpolialcoholes por ejemplo, tienden generalmente menos a resinificarse que los fenoles libres.

En los ejemplos que se dan a continuación las partes, cuando no consta otra cosa, son partes de peso.

Ejemplo 1.

72 partes de cresola tecnica bruta de 97-100% se disuelven en 80 partes de lejia de sosa caústica de 36°Bé y, después de enfriar se mezclan con 40 partes de hielo. Agitando se agregan rapidamente 125 partes de formaldehido refrigerado de 40 vol.%. El recipiente se enfria convenientemente con hielo, y si a pesar de ello la temperatura tiende a subir pasando de los 10°, se



agrega hielo a la solución. Después de 3 - 5 días el olor a formaldehído ha desaparecido; en cambio, la solución huele fuertemente a base de piridina y naftalina, que se separan en forma de copos cristalizados.

105                    En un batidor que se pueda calentar se agregan a esta solución de polimetilolcresolas 96 partes de anilina, ajustándose al punto exactamente neutro con unas 58 partes de ácido clorhídrico de 21° Bé. Se agita la mezcla sin calentarla por espacio de 12 horas, se  
110 agregan 2 - 3 partes de ácido clorhídrico concentrado y se calienta durante 1 hora a 95°. Una prueba se mezcla con sosa, separándose la resina. Se disuelve fácilmente en alcohol. La mezcla de reacción se neutraliza con sosa, se decanta la solución salina y el producto de condensación  
115 aceitoso se comprime en un alambique de destilación. A unos 60° se procede, por medio de una buena bomba de vacío bajo presión de unos 60 mm de mercurio, a hacer pasar vapor de agua, hasta que todos los componentes volátiles queden eliminados, lo cual requiere aproximadamente  
120 de 1 a 1½ horas. Se hace cesar el suministro de vapor y a la misma temperatura se destila el resto del agua. El aceite espeso que contiene sal se hace pasar por un filtro de presión y se obtiene como una masa clara, espesa hasta a modo de masa de parafina blanda. El aprovechamiento o rendimiento corresponde aproximadamente a la  
125 teoría. Si durante la condensación se adicionan, en vez de 2 - 3 partes, 10 partes de ácido clorhídrico concentrado, se puede abreviar la duración de la reacción, ó bien, con igual duración de reacción se obtiene una resina  
130 sólida, susceptible de reblandecimiento hasta unos



40° y la cual ya no es soluble en alcohol, pero si en las mezclas de alcohol con benzol o acetona.

Ejemplo 2.

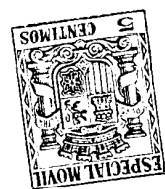
Una solución alcalina acuosa de polimetilol-  
135 fenol, que como en el ejemplo 1, se compone de 1 mol de fenol, aproximadamente 1 mol de lejia de sosa caustica y 2,2 mols de formaldehido, se mezcla con 1 mol de anilina, se neutraliza introduciendo acido carbónico y agitando bien, se calienta durante 2 horas a 95°. Se deja  
140 depositar el aceite bastante líquido y se decanta la solución salina superior, se lavarepetidas veces la resina con agua caliente. Es facilmente soluble en alcohol. Mezclando este producto espesamente aceitoso con iguales partes de aserrin de madera y secando la masa en  
145 vacío a 60 - 70°, se obtiene una mezcla de la base oxiaminica con dicho aserrin, que es practicamente inodora.

Ejemplo 3.

460 partes de una solución alcalina acuosa de polimetilolcresolas, obtenida según el ejemplo 1, que  
150 contiene aproximadamente 1 mol, se mezcla con 140 partes de monoetilanolina, se ajusta neutralmente con acido clorhidrico y se adicionan 50 partes de acido clorhidrico de 10%. Después de remover bien durante 2 horas a 95°, se ajusta neutralmente con sosa, se lava el aceite  
155 separado y se destila en vacío a 60° con vapor. Quedan 200 partes de una resina espesamente fluida, soluble en alcohol.

Ejemplo 4.

Al sustituir, en el ejemplo 3 la etilanolina por dimetilanolina, se obtienen, después de la desti  
160 na por dimetilanolina, se obtienen, después de la desti



lación con vapor, 210 partes de una base oxiaminica, casi incolora, espesamente fluida, soluble en alcohol.

Ejemplo 5.

300 partes de formaldehido de 40% y 200 partes de acido clorhidrico concentrado se mezclan y bajo refrigeración se saturan con gas del acido clorhidrico. A continuación se introducen a 40°, goteando y removiendo bien, en espacio de 2 horas, 90 partes de cresola bruta, dejándose reposar la mezcla durante varias horas. El aceite separado se elimina mediante lavado con agua, se recoge con eter, secando la solución con sulfato de sodio. A continuación se destila a baja temperatura la mayor parte del eter, se recoge el resto en acetona haciendo pasar esta solución goteando y removiendo fuertemente en una suspensión de 75 partes de anilina y 180 partes de bicarbonato en unas 200 partes de agua. Se forma una resina viscosa, que después de la decantación de la capa acuosa se disuelve en una mezcla de benzol y alcohol, dejandose cocer algún tiempo con sosa sólida en un refrigerador de retroflujo. Después de separar por filtración el remanente, y por destilación en vacio el medio disolvente, queda un remanente o depósito viscoso, muy parecido a la resina que se obtiene según el ejemplo 1.

Ejemplo 6.

57 partes de p-oxidifenil se disuelven en 33 vol. partes de una lejia de sosa caustica concentrada y 130 partes de agua y después de refrigerar se mezclan con 100 partes de formaldehido. Siendo la sal de sosa del oxidifenil dificilmente soluble en frio, se calienta la mezcla durante algún tiempo a 50°, produciendo



◀  
dose la disolución. Después de refrigerar el compuesto de polimetilol formado, se precipita con ácido acético diluido, secándolo en condiciones suaves. Si se agregan a una solución de este cuerpo en 100 partes de alcohol  
195 30 partes de anilina y 1 parte de vinagre glacial y se calienta en el baño de agua, entonces pronto pasa toda a solución, separándose un aceite espeso, de color rojizo, que es soluble en más alcohol, particularmente después de agregar acetona.

200 Ejemplo 7.

En 230 partes de una solución alcalina acuosa de p-polimetilolcresola según el ejemplo 1 ( $\frac{1}{2}$  mol) se introducen a la temperatura ordinaria, goteando y removiendo fuertemente, 70 partes de dimetilsulfato, separan  
205 dose el éter metílico pronto como aceite muy líquido. Después de consumido todo el dimetilsulfato, se elimina el aceite lavando con una solución de sosa caústica diluida, se suspenden en 200 partes de agua y se añaden 47 partes de anilina 10 partes de ácido clorhídrico de  
210 10%. Después de cocer durante 2 horas, se neutraliza con sosa, eliminando mediante lavado el aceite muy fluido. Si el aceite se disuelve en alcohol y se deja cocer con 40 partes de formaldehído durante algún tiempo sobre el retroflujo, se obtiene un producto soluble en alcohol y  
215 que contiene formaldehído en mayor cantidad.

Ejemplo 8.

230 partes de isopropildifenol=1 mol se disuelven en 400 partes de lejía de sosa caústica de 10% y bajo refrigeración glacial se mezclan con 375 vol partes  
220 de solución de formaldehído de 40%. Los cristales de la



sal de sosa separados al principio vuelven pronto a disolverse. Se deja reposar durante unos días y se agrega bajo refrigeración ácido clorhídrico hasta producir la reacción neutra. Se separan 332 partes de aceite. Este  
225 aceite se mezcla con 180 partes de bencidina, se disuelve en 500 partes de alcohol y se cuece con la adición de 2 partes de vinagre glacial durante 3 horas sobre el refrigerador de retroflujo o retroceso. La solución, considerablemente clara, se vierte a continuación en lejía de  
230 sosa caustica diluida excedente y la bencidina, no atacada se separa por filtración. Acidulando con vinagre glacial se obtiene el nuevo producto como resina amarilla, solida en frio y soluble en alcohol.

Ejemplo 9.

235 Una solución de polimetilolcresola, preparada según el ejemplo 1, después de refrigeración, se neutraliza completamente eliminando el aceite rojizo separado. 40 partes de este aceite acuoso= $\frac{1}{5}$  mol se recogen en 50 partes de alcohol y se calientan con una solución  
240 de 40 partes de amidobenzilanilina en 100 partes de alcohol y 3 partes de vinagre glacial durante 1 hora en el baño de agua. Después de eliminar en vacío el medio disolvente, se eliminan por destilación con vapor de agua a baja temperatura las impurezas volátiles del producto.  
245 La resina, que es viscosa, es soluble en alcohol-benzol.



N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para la obtención de productos de condensación poco moleculares, azoados y que son solubles en disolventes con bajo punto de ebullición", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:-

1. Procedimiento para la obtención de productos de condensación poco moleculares, azoados, solubles en disolventes de bajo punto de ebullición a base de fenoles o éteres de fenoles mono o plurinuclearios que contienen mas de un grupo metilénico activo, y aminas aromáticas, caracterizado porque a cada resto de fenol se hace obrar 1 mol de amina, interrumpiendose la condensación tan pronto como las pruebas efectuadas indican que ha bajado la solubilidad.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos obtenidos son librados de los compuestos volátiles en una corriente de gases inertes o vapores, convenientemente bajo presión reducida y a temperaturas moderadas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos obtenidos, finamente divididos en forma de capa delgada se someten a un tratamiento por vacío a temperaturas moderadas.

4. Procedimiento para la obtención de productos de condensación poco moleculares, azoados y que son so-



lubres en disolventes con bajo punto de ebullición.

La presente memoria consta de once hojas es-  
275 critas por una sola cara y debidamente foliadas.

Madrid, a 14 de Mayo de 1934.-

DE ISERN MIRALLES  
P. P.