

196841

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de invención por veinte años en España, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UNA COLA", a favor de Don Siegfried GLAUBERT, residente en Le Pecq (Seine et Oise) -Francia- Domaine de Grandchamp.-

=====

5

El presente invento se refiere a un procedimiento de fabricación de colas y más particularmente se ocupa de un nuevo tipo de cola que reúne las ventajas importantes y al mismo tiempo no presenta los serios inconvenientes característicos de dos clases de diferentes colas utilizadas en gran escala en la industria de la madera, especialmente del contra-chapeado.



196841

Al hablar de las diferentes clases conocidas de colas, nos referimos más particularmente a las colas del tipo caseína y a las colas preparadas con auxilio de las llamadas resinas sintéticas, de las que las más corrientes son las colas que contienen productos de condensación de elementos fenólicos con aldehídos.

Es sabido que las colas a base de caseína se prestan bien para la preparación a temperatura ordinaria lo mismo que a una temperatura más elevada. Tienen el inconveniente de necesitar para su hinchazón una proporción relativamente grande de agua y consiguientemente no pueden utilizarse más que a una temperatura inferior al punto de ebullición del agua (100° C), pues en otro caso la evaporación del agua daría lugar a la formación de burbujas en las líneas de encolado y al ladeamiento de la madera. Además, las colas de esta clase no tienen más que una pequeñísima duración de utilización y más que una estabilidad pequeña cuando sobre ellas actúan vapores de agua caliente. Presentan igualmente el inconveniente de ser muy inestables bajo ciertas influencias biológicas y el de favorecer el desarrollo de microorganismos que atacan la estructura de la madera.

Para evitar estos inconvenientes, las colas a base de caseína se han reemplazado en gran parte por las resinas llamadas fenólicas que conducen también a una aglutinación resistente a la humedad. Sin embargo, las colas del tipo resínico tienen el inconveniente, además de su precio relativamente elevado, el de necesitar para su aplicación y solidificación temperaturas próximas a los 150° C, correspondientes aproximadamente a la temperatura a que se efectúa la polimerización. Sin em-



196841

bargo estas temperaturas elevadas requieren que el material, por ejemplo la madera, se sequen previamente en una gran escala, pues de lo contrario la evaporación del agua todavía presente podría conducir al alebeamiento de la madera u a otros defectos. Añádase el que las colas a base de resinas fenólicas exigen someter el material encolado a un prensado en caliente con auxilio de vapor de agua sobrecalentado y esto eleva nuevamente de modo considerable los gastos iniciales.

Ahora bien, se ha descubierto que los inconvenientes inherentes a la preparación y utilización de las colas a base de caseína, lo mismo que de las colas a base de resina artificial, pueden evitarse y que se puede producir relativamente a bajo precio, un tipo más eficaz de cola, que presente todas las ventajas características de las colas a base de caseína y de las colas a base de resina fenólica.

Según el invento se ha logrado combinar la caseína u otras proteínas y una sustancia fenólica de modo que conduzca a una reacción entre ellas, de suerte que se formen nuevos compuestos a la vez en sentido químico y en sentido físico.

Según uno de los diversos procedimientos se prepara una disolución homogénea de una mezcla conteniendo por ejemplo un compuesto fenólico, un aldehído, un catalizador de condensación y caseína, aprovechando la capacidad del catalizador alcalino para producir la condensación del fenol y del aldehído, después de actuar como disolvente de la caseína llevándola a que se disuelva en el producto de condensación inicial fenol-aldehído. No es, sin embargo una condición imprescindible el que el agente que asegura la disolución de la ca-



196841

seña, sea idéntico al catalizador de condensación utilizado. Lo que es necesario es que el agente que produce la disolución de la caseína, no afecte perjudicialmente la acción del catalizador y viceversa; además es evidente que ninguna de estas sustancias debe tener influencia perjudicial sobre la formación de la mezcla adhesiva.

5

En otras palabras, se puede adicionar la caseína directamente a la mezcla de condensación alcalina o bien se puede disolver al principio la caseína en agua en presencia de un agente disolvente y adicionar luego esta disolución a la mezcla que sirve para formar el producto de condensación. En cada caso el catalizador de condensación y el agente que produce la disolución, deben ser idénticos, o al menos no perjudicarse recíprocamente.

10

En la preparación del producto de condensación se puede utilizar, como materias primas, fenol bruto, lo mismo que otros productos fenólicos que contengan fenoles monovalentes o sus derivados. Se puede por tanto partir de fenol bruto, de fenol sintético, de cresol, de aceite de esquisto conteniendo sustancias fenólicas etc. Se pueden también utilizar compuestos de hidrocarburos no condensables (aceites fenólicos pesados, aceites de alquitran, etc.)

15

20

Quando se parte de fenol bruto, se prefiere utilizar las fracciones que destilan entre 125° C y 275° C.

25

Como aldehído puede por ejemplo utilizarse el formaldehído o el acetaldehído. Actualmente se prefiere emplear el trioximetileno.

La caseína propiamente dicha puede naturalmente sustituirse por la albúmina o por otra sustancia proteica que



196841

no se coagule cuando se calienta por encima de 80° C.

Como catalizador de condensación se puede utilizar cualquier catalizador de reacción alcalina que actúe como agente que produzca la disolución de la caseína en el disolvente o que al menos no dañe o trastorne la acción del compuesto utilizado como disolvente. Se emplea con preferencia la sosa caústica a la vez como agente que produce la disolución y como catalizador.

La preparación del producto de condensación que debe combinarse con la caseína o con otro material proteico, puede efectuarse de un modo ya bien conocido. Antes de la condensación se pueden agregar a la mezcla ciertas substancias suplementarias que son capaces bien de retardar la transformación de la caseína en un gel, bien de ejercer un efecto de conservación sobre la cola.

Una cola preparada de este modo posee una viscosidad análoga a la de una cola resinosa y esta viscosidad no experimenta cambio antes de unas 8 horas. La cola se caracteriza además porque pasa por dos fases de trabazón bien definidas produciéndose la primera fase de trabazón bajo una presión superior a la normal y a una temperatura de unos 103° C y produciéndose principalmente por la constitución proteica de la mezcla que despues inicia la polimerización y el endurecimiento del producto, mientras que la segunda fase de trabazón se caracteriza por la polimerización que se produce despues de enfriar. Esta segunda fase continúa durante algunas horas y cuando se termina, la madera encolada con auxilio de este producto, resiste eficazmente la acción del agua hirviendo aunque se la exponga a la misma durante más de 6 horas.

196841



Es evidente que la temperatura de trabazón de 103° C se aplica solamente en el caso de que se recurra al prensado en caliente y que las colas a base de proteína y fenol según el invento permiten también un tratamiento con prensado en frío.

5

La cola así producida ofrece la particular ventaja de solo necesitar un poco de agua para disolver la caseína y que el agua de reacción alcalina presente en el producto de condensación puede en parte o en su totalidad ser suficiente para disolver la caseína.

10

Se ha descubierto según el invento también que el efecto adhesivo de una cola preparada como antes se ha descrito, se puede mejorar grandemente si se le agrega un compuesto de nitrógeno inorgánico, por ejemplo un nitrato alcalino, a la caseína o a otro material proteico. Pero esto se puede simplemente añadir a la caseína, disuelta con auxilio de un álcali por ejemplo sosa caústica una cantidad determinada de ácido nítrico, produciendo de este modo en la mezcla la cantidad requerida de un compuesto nitrogenado por transportación química. Naturalmente que se puede reemplazar la sosa caústica como agente productor de la mezcla, por un metal alcalino o alcalinotérreo que reaccione con el ácido nítrico, por ejemplo carbonato de sodio o cal viva. En todos los casos se tiene cuidado de proporcionar la cantidad de ácido nítrico de modo que el medio en que se efectúa la reacción disolvente de la caseína, conserve su naturaleza alcalina.

15

20

25

La naturaleza del efecto del compuesto nitrogenado no se ha determinado hasta el presente con certeza, pero puede pensarse que la adición de este compuesto conduce a un

196841



cambio de la estructura molecular de la caseína u otra proteína, por ejemplo a una cierta descomposición o por lo menos a un cambio que permite a la caseína entrar en una especie de reacción con el producto fenólico alcalino, en el cual este último producto experimenta una nueva condensación a baja temperatura y una polimerización junto con la caseína, lo que aumenta el poder adhesivo del producto final y asegura una trabazón íntima de las superficies de la madera o material análogo en contacto.

10 Esta hipótesis se funda en el hecho de que cuando este adhesivo se somete a la acción combinada de calor y de presión, se forma una resina fenólica que se condensa y se polimeriza rápidamente a temperaturas relativamente bajas partiendo de unos 75° C para elevarse por encima de ellos. Esta rápida condensación puede deberse a una acción de los iones del nitrato sobre las diferentes moléculas presentes en el producto de reacción.

15 Se ha descubierto también que preparando una cola de este nuevo tipo, es necesario combinar la caseína u otra substancia proteica con un producto de condensación alcalina. Se ha descubierto que la caseína u otra substancia análoga se disuelve rápidamente también en presencia de un fenolato alcalino, por ejemplo de fenato sódico. La naturaleza alcalina del fenolato basta para hacer soluble la caseína u otro producto análogo.

20 No se ha determinado con certeza la manera con que la caseína o el producto análogo entra en reacción con el fenolato, lo que puede efectuarse por una descomposición de la molécula de caseína. Sin embargo se obtienen en todo caso colas



1 96841

que dotadas de las propiedades ventajosas características de las colas a la caseína y de las colas del tipo resinoso, pueden prepararse, utilizarse y endurecerse a temperaturas inferiores, y que, contrariamente a las colas conocidas, producen cintas o líneas de encolado inertes a la acción del agua.

A continuación se señalan algunos ejemplos de ejecución del invento.

E J E M P L O 1.

5.000 g de fenol, 5.500 g de un formaldehído al 40 %, 900 g de NaOH, 90 g de MgF_2 y 230 g de NaF se mezclan íntimamente unos con otros, formando esta mezcla un condensado resinoso preliminar bajo una reacción fuertemente exotérmica. Antes de que la mezcla de reacción se enfríe completamente, se añaden a ella 450 g de NaOH y en seguida se la disuelve en 9.500 g de agua. Antes de que se enfríe esta disolución completamente, se agregan agitando 5.000 g de caseína.

El agua alcalina de condensación basta por completo para disolver la caseína.

Es evidente que procediendo de este modo cuando la caseína se agrega directamente a la mezcla resinosa, el catalizador que forma un constituyente de esta mezcla, actúa también como agente que produce la disolución de la caseína.

E J E M P L O 2.

Se disuelven primeramente 2.000 g de caseína y 210 g de NaOH en 5.000 cm^3 de agua. Luego se mezclan para la condensación 1.200 g de fenol, 1.250 g de formaldehído, 180 g de sosa cáustica, 45 g de MgF_2 y 110 g de NaF. El producto de

196841



condensación inicial se enfría y en seguida se mezcla, agitando fuertemente, con la disolución de caseína al principio preparada. En este caso la sosa cáustica combina la acción de un agente que produce la disolución al preparar una disolución de caseína y la de un catalizador en la formación del producto de condensación. Puede la misma reemplazarse por otro agente que produzca la disolución o por otros compuestos que tengan una acción similar, tales por ejemplo como la sosa o carbonato sódico, la cal viva, etc.

Es evidente que en los ejemplos antes descritos la caseína puede reemplazarse también por otro material proteico que pueda utilizarse en la cola. De modo análogo el fenol bruto puede reemplazarse por otro fenol monovalente, como el cresol, xilenol u otro.

EJEMPLO 3.

Se prepara una mezcla a partir de 100 partes en peso de caseína, 12,5 partes de cal viva, 5 partes de NaF y 4,5 partes de carbonato de calcio, las cuales se mezclan íntimamente. Se vierte la mezcla en 220 partes de agua, a las que se han incorporado 5 partes de HNO_3 . Agitando enérgicamente, se agregan a la mezcla 100 partes de agua, en la que se han disuelto 5 partes de NaOH. A esta mezcla se adicionan, agitando, 120 partes de un producto de condensación de fenol-formaldehído, como el descrito en los ejemplos 1 y 2. Ahora se forma una disolución homogénea de los diversos constituyentes, cuya mezcla no sería posible de otro modo.

En este ejemplo, como agente productor de la disolución y como catalizador, se utilizan sustancias que difie-

196841



ren en cuanto a la clase pero que ejercen efectos análogos. La cola obtenida por este procedimiento contiene tambien un nitrato en virtud de la adición de ácido nítrico que reacciona con la cal viva. El anhídrido carbónico formado en la reacción entre la cal y el ácido, favorece la disolución de la caseína. La cola así obtenida, en la que los fluoruros tienen un efecto de conservación, coagula rápidamente y traba a unos 105° C y forma líneas de encolado que son perfectamente estables en contacto con agua caliente.

10

EJEMPLO 4.

100 partes en peso de caseína, 12,5 partes de CaO, 5 partes de NaF, 4,5 partes de CaCO₃ y 2,5 partes de Na₂CO₃ se mezclan íntimamente entre sí. Se añaden a la mezcla 320 partes de agua conteniendo cierta proporción de nitrato sódico, como se ha indicado arriba. El nitrógeno puede introducirse adicionando nitrato sódico. Se prefiere añadir 220 partes de agua conteniendo 5 partes de HNO₃, obteniendo así una reacción ácida de la mezcla, y añadir en seguida solamente de modo rápido 100 partes de agua conteniendo 5 partes de NaOH, despues de lo cual se agita fuertemente la mezcla antes de adicionar 100 partes del producto de condensación anteriormente descrito como resultante de la acción mutua de un fenol y de un aldehído y de un catalizador alcalino.

25

En lugar de este producto condensado, se puede por ejemplo adicionar igualmente 100 partes del condensado formado en una mezcla de 1.200 partes de xilenol B, o de otra cualquier substancia fenólica, 200 partes de trioximetileno, 200 partes de NaOH y 1.000 partes de H₂O.

196841



A título de variante, el producto de condensación antes indicado se puede reemplazar por 200 partes de fenolato de sodio como se describe en el ejemplo 5.

E J E M P L O 5.

5 Se prepara primeramente fenolato sódico mezclando 100 partes de una sustancia fenólica, como aceite de fenol, aceite de xilenol, aceite de cresol o aceite de alquitrán, con 300 g de NaOH y 1.000 g de agua, vertiendo la NaOH seca progresivamente en la mezcla y agitando. Cuando ha cesado el
10 desprendimiento de calor producido exotérmicamente en la reacción, se agrega agitando la proporción necesaria de caseína, albúmina de sangre o sustancia análoga y en virtud del exceso de álcali presente, se disuelve rápidamente.

15 En comparación con un producto de condensación fenol-aldehído, un fenolato alcalino ofrece la gran ventaja de permitir utilizar como constituyente fenólico compuestos de hidrocarburos no condensables, como aceites pesados de fenol, aceites de alquitrán, etc., en cuyo caso la operación puede verificarse con auxilio de un dispositivo agitador ordinario
20 sin proteger la mezcla contra el acceso de aire. Estos aceites están siempre disponibles a precio muy bajo.

E J E M P L O 6.

25 Se prepara una disolución de una proteína, por ejemplo albúmina de sangre, en xilenol, vertiendo 1.200 partes en peso de xilenol, 1.000 partes de albúmina de sangre y 280 partes de NaOH en 3.100 partes de agua, introduciéndose preferentemente la caseína de modo lento y agitando en el xi-



196841

lenol que se ha calentado ligeramente y vertiendo al mismo tiempo la NaOH y el agua. Por virtud de la sosa cáustica en exceso en la cantidad necesaria para formar el xilenato de sodio, la albúmina de sangre se disuelve en un lapso de tiempo relativamente breve.

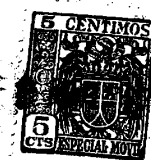
En este ejemplo la albúmina de sangre puede reemplazarse parcial o totalmente por caseína, fídrina, soja, etc. De modo análogo el xilenol puede reemplazarse por un fenol o un aceite fenólico o una mezcla de los dos. La sosa cáustica actúa también igualmente como agente disolvente para la albúmina y para el fenol, formando un fenolato soluble en agua.

EJEMPLO 7.

Se mezclan 100 partes de caseína con 140 partes de agua conteniendo 3 partes de HNO_3 de 36° Bé. En un minuto se añaden 200 partes de agua conteniendo 4 partes de sosa cáustica y 70 partes de un producto inicial de condensación fenol-formaldehído, como se ha descrito en los ejemplos 1 y 2 ó 100 partes de fenolato de sodio, como se ha descrito en el ejemplo 5.

EJEMPLO 8.

Se adiciona a la mezcla de caseína mencionada en el ejemplo 7, 200 partes de una disolución acuosa de 70 g de CaCO_3 y 6 g de sosa cáustica y después inmediatamente 100 g de fenolato de sodio o 70 g de un producto de condensación fenol-formaldehído soluble.



196841

EJEMPLO 9.

100 g de caseína se mezclan con 4 g de fluoruro de sodio, 3 g de carbonato cálcico y 1 g de carbonato de sodio. Agitando vivamente se agrega esta mezcla a 140 g de una diso-
5 lución en ácido nítrico a 3 %. Después de pasar un minuto, se agregan 130 g de una disolución de sosa cáustica al 5 % y luego 35 g de fenolato de sodio o de un producto soluble de condensación fenol-aldehído.

EJEMPLO 10.

10 Se fija ácido nítrico en CaCO_3 que en seguida se mezcla con caseína u otra proteína y después la mezcla se vierte en fenolato de sodio o un producto de condensación inicial en presencia de agua de reacción alcalina, como sigue: a 4 partes de ácido nítrico de 36° Bé disueltos en unas 8 partes de
15 agua, se agrega, agitando vivamente, 50 partes de CaCO_3 , impidiendo de este modo que se escape la mayor parte del anhídrido carbónico y a esta disolución se mezclan 100 partes de caseína. Se vierte el producto en 100 partes de fenolato sódico, a las que se han agregado 340 partes de agua y 8 partes de sosa cáus-
20 tica.

EJEMPLO 11.

1.000 partes de albúmina de sangre se vierten en una mezcla de 1.200 partes de xilenol, 60 partes de éter de ácido acético, 240 partes de sosa cáustica y 2.750 partes de agua.
25 La albúmina se pone primero en contacto con la mezcla de xilenol y después se agregan el éter, el álcali cáustico y el agua.

196841



EJEMPLO 12.

A 1.300 partes de agua conteniendo 25 partes de ácido acético se incorporan 500 partes de albúmina de sangre o de soja o de una mezcla de estos dos productos. Luego se añaden a la mezcla 500 partes de xilenol, aceite de alquitrán o aceite fenólico y 130 partes de NaOH.

EJEMPLO 13.

A 1.600 partes de agua conteniendo 30 partes de ácido acético se agregan 500 partes de albúmina de sangre o de soja o de una mezcla de estos dos productos, y 500 partes de fenolato de sodio, al que previamente se han agregado 50 partes de trioximetileno.

El modo de operar ilustrado por la descripción precedente y de modo más particular por los ejemplos, demuestra claramente que se evita toda hinchazón de la masa adhesiva. Por ejemplo, según los ejemplos 1 y 2, se evita parcialmente la hinchazón de la caseína agregando al producto de condensación inicial lo mismo que a la disolución de caseína, álcali cáustico, fluoruros y carbonatos en exceso de las cantidades estoequiométricas e impidiendo de este modo la formación de gel. La cola resultante que presenta un inicio de formación de gel solo después de 8 horas, tiene una duración de utilización de unas 20 horas.

Como se desprende de otros ejemplos, el medio de reacción es al principio ácido, después de lo cual, por ejemplo después de un minuto, se agregan la sosa cáustica y el fenolato de sodio al producto de condensación. Dado que todas estas ad-

196841



ciones son de naturaleza iónica, nunca habrá que temer que la caseína se hinche, como ocurriría en presencia de agua pura. Gracias a este modo de proceder se obtiene una cola que puede tener siempre una duración de utilización de 2 a 7 horas.

5

En el procedimiento de los ejemplos 5 y 6 se impide la formación de un gel por el hecho de que la caseína o la albúmina de sangre se mezclan al principio con el xilenol o el tricresol, que actúa simplemente como agente humectante, pero que impide la hinchazón, después de lo cual se agregan primeramente el álcali cáustico y solamente después el agua.

10

Adicionando un éter acético o ácido acético, como se describe en los ejemplos 11, 12 o 13, o ácido orto o pirofosfórico, se impide la coagulación de la proteína que se produciría en presencia de otros óxidos.

15

Por lo que se refiere al efecto favorable logrado por la introducción de un compuesto nitrogenado, se cree que se produce por una modificación de la molécula de caseína, que aumenta la reactividad de la caseína respecto a los compuestos fenólicos. Si el compuesto fenólico es un producto de condensación de formaldehído, pasa por una nueva condensación a baja temperatura, y juntamente con la caseína, por una polimerización que aumenta el poder adhesivo de la cola acabada. Esto parece confirmarse por el hecho de que después que la cola se ha sometido a la acción combinada de calor y de presión, se forma un fenolato que experimenta rápidamente la condensación y que se polimeriza a baja temperatura, comenzando a unos 75° C.

20

25

En los casos en que se tiene interés en reducir la alcalinidad, casos que pueden presentarse sobre todo en presencia de un chapeado muy delgado o de una esencia de madera



196841

conteniendo tanino, el pH puede reducirse a 8 por simple tamponamiento de la cola preparada con un agua conteniendo 3 % de ácido nítrico.

5 Es evidente que pueden introducirse modificaciones en los productos de partida o en otros agentes de reacción, lo mismo que en el modo de operar y en la forma de hacer reaccionar los diversos productos entre si sin salirse por ello de la esencia del invento.

-o-

-o-

-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-

-o-o-o-o-o-

196841



N O T A

La presente patente de invención consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la fabricación de una cola, caracterizado porque una proteína, p.ej. caseína, albúmina de sangre, soja o un material análogo, y un compuesto fenólico monovalente, líquido o soluble, se hacen reaccionar entre sí en presencia de un agente que asegura la disolución.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como compuesto fenólico se emplea un fenolato alcalino.

15 3.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como compuesto fenólico se emplea un producto de condensación inicial o intermedio, soluble, de un fenol monovalente con el formaldehído, trioximetileno o acetaldehído.

20 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como compuesto fenólico se emplea un compuesto de hidrocarburo no condensable, p. ej. un aceite fenólico pesado, un aceite de alquitrán o similar.

25 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque el agente que asegura la disolución, actúa también como catalizador de condensación.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque en la mezcla de reacción se contiene o produce un compuesto nitrogenado inorgánico.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque por un medio conveniente se impide la formación del gel en el producto de reacción.

196841



8.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado porque la proteína se pone primeramente en el agua acidulada y solo después se añade el compuesto fenólico y un catalizador de condensación.

5
9.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 6, caracterizado porque el ácido nítrico se fija en un carbonato alcalinotérreo y porque el carbonato combinado con el ácido se mezcla inmediatamente con la proteína y la mezcla se hace reaccionar en un medio de reacción alcalina con un
10 fenolato o un producto de condensación soluble de fenol-formaldehído.

10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 9, caracterizado porque como agente que asegura la disolución se utiliza una sal alcalina o alcalinotérrica.

15
11.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 10, caracterizado porque a la sal alcalina o alcalinotérrica se agrega un óxido o sal. p. ej. un óxido de calcio, carbonato cálcico, carbonato sódico y fluoruro de sodio.

20
12.- Procedimiento para la fabricación de una cola.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta esta memoria de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de Marzo de 1951.