

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	454210	10	A.1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	14-12-76		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO		2-1-76		Estados Unidos
	646.193				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA LIQUIDA.

71	SOLICITANTE (S)
	THE QUAKER OATS COMPANY

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	617 West Main Street, Barrington, Illinois 60010, Estados Unidos

72	INVENTOR (ES)
	Andrew P. Dunlop y Dudy F. Macander, ambos estadounidenses. Los cuales han cedido sus derechos a la Compañía solicitante.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a la manufactura de pro-
ductos de condensación de furano-formaldehído, resinosos lí-
quidos. Los productos de condensación resinosos líquidos son
útiles en la manufactura de artículos compuestos como, por
5 ejemplo, figuras de arena para fundería, como machos y mol-
des. También son útiles en la manufactura de artículos com-
puestos reforzados como, por ejemplo, artículos compuestos
ligados con fibra de vidrio.

10 .La patenté estadounidense 2.306.923, concedida a
W. Zerweck y colaboradores, describe la condensación ácida
de furano y formaldehído en condiciones que conducen a pro-
ductos de condensación resinosos, duros e infusibles. El mé-
todo establecido por Zerweck se considera de lo más inconve-
niente, si no inadecuado, para la manufactura comercial de
15 productos de condensación líquidos con viscosidades compren-
didas dentro de límites previamente determinados.

Aunque la patente de Zerweck indica que la conden-
sación de Zerweck puede llevarse a cabo en varias etapas y que
pueden aislarse compuestos alquilólicos solubles que más tar-
de son ampliados, nuestro estudio nos condujo a la conclusión
de que, bajo las condiciones de relaciones de sustancias reac-
cionantes de Zerweck, el grado de polimerización exotérmica
es extraordinariamente difícil de controlar a temperaturas
razonablemente elevadas y que variaciones inadvertidas rela-
tivamente pequeñas en el control de los parámetros del pro-
ceso, especialmente de las temperaturas de contacto, dan lu-
gar a un avance exotérmico inaceptable y en ocasiones desas-
troso de la viscosidad de la resina.

25 W.H. Brown y H. Swatsky son los autores de un artí-
culo titulado "The Condensation of Furan and Sylyvan With Some
30

1 Carbonyl Compounds" que fué publicado en Septiembre de 1956
en el Canadian Journal of Chemistry (págs. 1147-1153). Infor-
maron que obtenían difurilmetano mediante la reacción de fu-
5 rano con formaldehído. Nuestro estudio de las relaciones
de sustancias reaccionantes de Brown y Swatsky ha revelado
que el grado de la polimerización exotérmica, bajo las con-
diciones de relaciones de sustancias reaccionantes de Brown
y Swatsky, es también extraordinariamente difícil de contro-
10 lar y que variaciones inadvertidas relativamente pequeñas
en el control de los parámetros del proceso, especialmente
de la temperatura de contacto, dan lugar a un avance exo-
térmico inaceptable y en ocasiones desastrosó de la viscosi-
dad del producto.

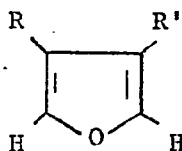
15 Por ejemplo, en varios ensayos, explotaron las
vasijas de reacción de vidrio a presión de laboratorio, ce-
rradas, aunque estaban sumergidas en un baño de intercambio
de calor. Además, cuando variaciones relativamente pequeñas
de los parámetros de operación dan lugar al avance incontro-
lado de las resinas hasta viscosidades superiores a 100.000
20 cps, con o sin aparición súbita de altas presiones, conside-
ramos el procedimiento como totalmente inaceptable para uso
comercial en la producción de resinas líquidas con viscosida-
des dentro de intervalos útiles predeterminados.

25 Un objeto de esta invención es proporcionar resi-
nas líquidas útiles y un método para la producción comercial
de productos líquidos de condensación que son útiles en la
manufactura de ligantes para la producción de artículos com-
puestos comerciales como machos y moldes de fundería, artícu-
los reforzados y similares.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un

1 método de condensación de furano y formaldehído que es controlable con relativa sencillez en lo relativo a la obtención de las viscosidades deseadas en los materiales resinosos resultantes y cuyo método utiliza condiciones que son su-
5 ficientemente reactivas para permitir conversiones importantes y relativamente altas del furano en tiempos de reacción razonables.

Esta invención proporciona un método para la producción de una resina líquida que consiste en: poner en contacto
10 formaldehído y un furano de fórmula:



15 donde R y R' son hidrógeno, halógeno, alquilo, fenilo, halofenilo, alquifenilo, carboxi, hidroxialquilo o carboxialquilo y donde los sustituyentes alquilo contienen de 1 a 10 átomos de carbono, teniendo lugar dicho contacto en presencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador ácido, durante un periodo de tiempo suficiente para
20 producir un material resinoso líquido, encontrándose presente este furano durante el contacto en cantidad suficiente para proporcionar más de 1,1 moles de furano por mol de formaldehído.

25 De acuerdo con esta invención, los furanos que se copulan con el formaldehído son cualesquiera furanos en los que ambos carbonos alfa no están sustituidos. Naturalmente, se prefiere en especial el furano propiamente dicho. También se consideran para uso en esta invención los furanos sustituidos en el carbono beta como, por ejemplo, 3-clorofurano, 3-
30 bromofurano, 3-metilfurano, 3-etilfurano, 3-n-propilfurano,

1 3-fenilfurano, 3-isopropilfurano, 3-carboxifurano, 3-p-clo-
rofenilfurano, 3-p-metilfenilfurano, 3-p-nonilfenilfurano y
furanos disustituídos como, por ejemplo, 3-metil-4-n-butil-
5 furano, 3,4-di-n-propilfurano, 3,4-dimetilfurano, 3,4-dietil-
furano, 3,4-di-n-propilfurano, 3,4-di-isopropilfurano, 3-
decilfurano, 3-hexilfurano, 3-hidroximetilfurano, 3-(2-hi-
droximetil)furano, 3,4-dicarboxifurano, 3-(2-ácido propió-
nico)furano y similares.

10 . Cuando se emplea el término halógeno en esta me-
moria, se consideran todos los halógenos aunque, naturalmen-
te, el cloro es un halógeno especialmente preferido.

15 De acuerdo con la realización preferida de esta
invención, el furano y el formaldehído se copulan en pre-
sencia de una cantidad catalíticamente efectiva de un cata-
lizador ácido y a temperatura suficientemente alta y duran-
te un periodo de tiempo suficientemente prolongado para for-
mar un producto de condensación resinoso líquido, en condi-
20 ciones tales que la relación molar de furano y formaldehído
se mantiene de manera que se obtenga un exceso molar sustan-
cial de furano en todo momento. Es decir, se mantienen condi-
ciones que proporcionan 1,1 moles o más de furano por mol
de formaldehído. Bajo condiciones más preferidas, las canti-
dades relativas de furano y formaldehído son tales que duran-
te la condensación se mantiene el contacto de 1,2 o más mo-
25 les de furano por mol de formaldehído. Se sobreentiende que,
de acuerdo con el carácter deseado de la resina y con su uso
pretendido, pueden preferirse en cada caso particular rela-
ciones mayores o menores.

30 El contacto puede tener lugar en sistemas acuosos
o no acuosos y además puede tener lugar en presencia de disol-

1 ventes inertes, si se desea. De acuerdo con aspectos preferi-
dos de esta invención, la conversión de la masa de reacción
de furano-aldehído se prosigue hasta que se ha conseguido
una conversión del formaldehído superior al 75 %. En vista
5 del hecho de que pueden emplearse amplios límites de tempera-
turas de contacto relativamente altas, la cantidad de catali-
zador que constituye una cantidad catalíticamente efectiva
también disfruta de amplios límites, de acuerdo con esta in-
vención y la cantidad de catalizador que produce la gama de
10 viscosidades deseada en condiciones específicas de tiempo y
temperatura puede ser determinada fácilmente empleando ensa-
yos sencillos. La amplia gama de concentraciones de cataliza-
dor que puede emplearse de acuerdo con esta invención es ilus-
trada además en los ejemplos específicos dados en esta memo-
15 ria. Por ejemplo, con 0,1 a 2,5 g de ácido oxálico por 3 mo-
les de furano se obtienen resultados que son totalmente sa-
tisfactorios de acuerdo con esta invención.

Los materiales ácidos que pueden utilizarse de acuerdo
20 con esta invención para obtener el catalizador ácido pue-
den oscilar entre sistemas catalíticos homogéneos solubles y
sistemas catalíticos heterogéneos insolubles e incluso sólidos.
Por ejemplo, las sustancias ácidas sólidas como, por
ejemplo, resinas cambiadoras de ion ácidas son eminentemente
satisfactorias para uso de acuerdo con esta invención. Ade-
25 más, los ácidos orgánicos e inorgánicos solubles también son
eminentemente satisfactorios para uso como catalizador de
acuerdo con esta invención. En términos generales, se prefie-
ren los ácidos con un pKa inferior a 3 y los más preferidos
son los ácidos con un pKa inferior a 1,7. Sin embargo, tam-
30 bién son útiles los ácidos con valores más altos de pKa. Los

1 ácidos preferidos para uso como catalizadores son los áci-
dos carboxílicos como, por ejemplo, benzoico, malónico, oxá-
lico y similares. Además, de acuerdo con esta invención
5 pueden emplearse catalizadores ácidos inorgánicos fuertes o
débiles como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico
y ácido clorhídrico. Asimismo pueden emplearse ácidos inorgá-
nico-orgánicos como, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico.
También pueden emplearse sales ácidas como hidrógeno-sulfa-
to sódico y ácidos de Lewis como $FeCl_3$, etc.

10 En general, se prefiere que la temperatura de con-
tacto sea de $30^\circ C$ como mínimo con objeto de obtener una ve-
locidad de reacción razonablemente grande. Las temperaturas
inferiores a $30^\circ C$ y superiores a $110^\circ C$, por ejemplo hasta
15 $150^\circ C$ o más, son también útiles pero en general innecesarias
a la vista de la velocidad de reacción razonablemente gran-
de que se consigue en el intervalo de 30 a $110^\circ C$.

20 La temperatura de contacto no es crítica ni tampo-
co es crítica la naturaleza del catalizador ácido empleado
de acuerdo con esta invención. En las realizaciones de esta
invención en las que se desea reproducir la producción de
resinas con viscosidades comprendidas dentro de límites pre-
determinados, los tiempos de contacto, las temperaturas de
contacto y la fuerza de los catalizadores ácidos están rela-
25 cionados entre sí en cierto modo. La temperatura y el tiempo
que son útiles para producir una resina con una viscosidad
predeterminada se determinan fácilmente con ayuda de la des-
cripción que sigue, utilizando ensayos sencillos. Por ejem-
plo, en general, los ácidos más débiles, señalados por su
30 pK_a , requieren temperaturas de contacto más altas o tiempos
de contacto más prolongados para producir una resina de la

1 misma viscosidad que la resina producida por un catalizador
ácido más fuerte durante el contacto a temperaturas más ba-
jas y/o durante tiempos más cortos. Análogamente, puede uti-
lizarse una concentración menor de un ácido fuerte a una
5 temperatura más alta para obtener una resina de viscosidad
similar. En términos generales, dentro de las primeras po-
cas horas de reacción, cuando se comparan varios ensayos,
a medida que aumenta la temperatura de contacto empleada,
aumenta el grado de conversión y aumenta la viscosidad. Sin
10 embargo, cuando se comparan ensayos que se realizan hasta
el mismo grado de conversión, las temperaturas más altas
dan resinas de viscosidad menor. Los expertos en la técnica
observarán que, dada esta descripción, puede emplearse una
amplia gama de condiciones que incluyen límites específicos
15 de relaciones molares de furano a formaldehído, de tempera-
turas y de tiempos de contacto, sin apartarse del espíritu
ni del alcance de esta invención.

Además, se observa que el furano es un líquido de
punto de ebullición relativamente bajo y es muy conveniente
20 de acuerdo con los aspectos preferidos de esta invención
efectuar la etapa de condensación por contacto ácido en un
sistema cerrado presurizado donde la temperatura del furano
se mantiene por encima de su punto de ebullición a la pre-
sión atmosférica.

25 Varias de las resinas líquidas útiles producidas
de acuerdo con el método de esta invención fueron destiladas
a presión considerablemente reducida y se encontró que la
mayoría de la resina está constituida por un material esen-
cialmente no destilable que todavía no ha sido caracterizado.

30 En los siguientes ejemplos, todas las partes se

1 expresan en partes en peso, todas las temperaturas se expresan en grados centígrados y todos los porcentajes se expresan en porcentaje en peso calculado sobre 100 partes en peso del material al que se refiere.

5

EJEMPLO 1

El objeto de este ejemplo es ilustrar una serie de reacciones de condensación utilizando ácido oxálico, en condiciones que están de acuerdo con esta invención. En un aparato de reacción a presión, construido en acero Hastelloy, se cargan furano, formalina (formaldehído al 37 %) y ácido oxálico. El reactor está provisto de medios de calefacción y refrigeración y de un agitador. El reactor, con los ingredientes antes mencionados en las cantidades relativas indicadas en la Tabla I en su interior, se calienta a la temperatura de reacción indicada en la Tabla I durante un periodo de 30 minutos y se mantiene a esa temperatura de reacción durante el tiempo indicado en la Tabla I. Durante el proceso se observa la presión y nunca pasa de 40 psig (2,8 kg/cm² manométricos); por ejemplo, durante una reacción a 50°C. Una vez transcurrido el tiempo indicado en la Tabla I, se enfría el reactor y la masa de reacción se vierte en un volumen igual de agua conteniendo un ligero exceso de hidróxido sódico sobre la cantidad de catalizador ácido. El reactor se enjuaga con cloruro de metileno y las aguas de lavado de cloruro de metileno se agregan a la resina. La mezcla de masa de reacción-agua se vierte en un aparato separador y se separa una capa acuosa de una capa orgánica. La capa acuosa se extrae tres veces con cloruro de metileno y el extracto resultante en cloruro de metileno se combina con la capa orgánica antes mencionada. La capa acuosa se satura de cloruro

10

15

20

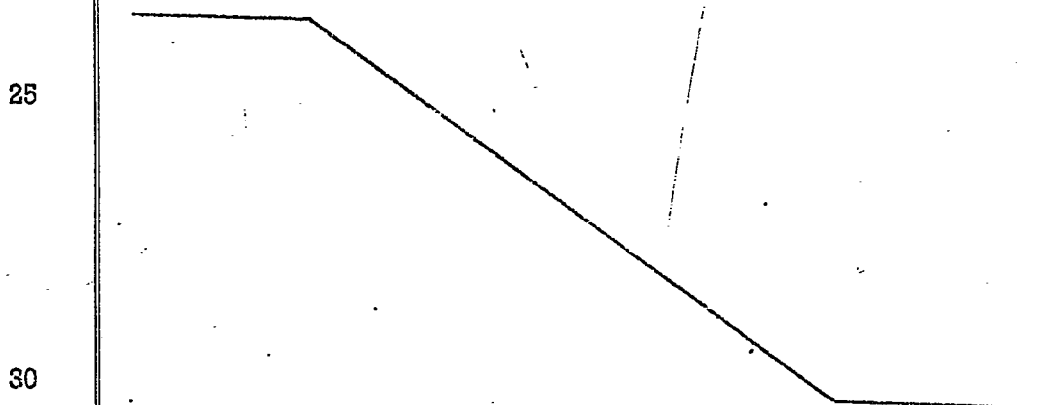
25

30

1 sódico y después se extrae otra vez con cloruro de metileno y esta solución en cloruro de metileno se agrega también a la capa orgánica. Toda la masa orgánica se destila a presión reducida para dar un jarabe negro.

5 Los resultados de esta primera serie de ensayos ilustrativos se encuentran en la siguiente Tabla I. En la Tabla I, el término "tiempo de curado" se determina como sigue: en un vaso de cartón de 6 onzas (177 cm³) se introducen 10,0 g del jarabe de resina y se mezclan bien con 20 gotas de catalizador (una mezcla de 50 % de N-metilanilina.HCl, 31 % de anilina.HCl, 10 % de furfural y el resto de agua), a la temperatura ambiente. Los vasos de ensayo se colocan después en una estufa y se mantienen a 50°C. Las muestras se examinan cada 5 minutos durante los 15 primeros minutos, 10 después al transcurrir la primera media hora y a continuación cada hora durante 3 horas y después cada 12 horas. El 15 ensayo se termina cuando la resina se vuelve por lo menos tan dura como el caucho de un neumático.

20 En la Tabla I, el término "viscosidad" se refiere a las medidas realizadas en el viscosímetro Synchro-Lectric de Brookfield, Modelo L.V.F. En la Tabla I, el término " % de formaldehído libre" se determina por análisis químico.



1

TABLA I

Reacción de furano con formaldehído en el reactor a presión, con ácido oxálico como catalizador

Ensayo n°	Relación molar furano/formaldehído	Acido oxálico, g	Temperatura, °C	Tiempo, horas	Conversión (%) ¹		Viscosidad cps	Tiempo de curado, horas	% de formaldehído libre
					Insoluble en agua	soluble en agua			
1	2,0	2,5	50	1,5	8	5	75	0,1	
2	2,0	2,5	50	2	12	2	85	0,1	
3	2,0	2,5	50	2,5	.19	2	84	0,1	
4	2,0	2,5	50	3	18	2	324	0,1	
5	2,0	2,5	60	2	29	2	320	0,1	
6	2,0	2,5	60	3	39	1	694	0,2	2,40
7	2,0	2,5	70	2	44	-	964	1,5	1,17
8	2,0	2,5	70	3	48	-	680	4	1,00
9	2,0	2,5	80	3,5	51	-	940	48	
10	2,0	1,0	80	3	50	-	790	48	1,02
11	2,0	0,3	80	3	36	-	310	0,2	
12	2,0	0,1	80	3	20	-	110	0,1	
13	1,5	1,0	50	5	4	11	172	0,1	
14	1,5	2,5	60	3	38	1	373	0,1	5,28
15	1,2	2,5	60	3	51	-	838	0,1	4,71
16	1,0	2,5	60	3	49	-	428	0,1	
17	1,0	2,5	70	4	83	-	36.500	3	
18	1,0	2,5	70	3	97	-	>100.000	-	
19	1,0	2,5	80	3	104	-	>100.000	-	

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

Reacción de furano con formaldehído en el reactor a presi

	Ensayo n°	Relación molar furano/formal- dehído	Acido oxá lico, g	Temperatu ra, °C	Tiempo, horas	Conversión (%) Insoluble en soluble en
	1	2,0	2,5	50	1,5	8
	2	2,0	2,5	50	2	12
	3	2,0	2,5	50	2,5	19
10	4	2,0	2,5	50	3	18
	5	2,0	2,5	60	2	29
	6	2,0	2,5	60	3	39
	7	2,0	2,5	70	2	44
	8	2,0	2,5	70	3	48
15	9	2,0	2,5	80	3,5	51
	10	2,0	1,0	80	3	50
	11	2,0	0,3	80	3	36
	12	2,0	0,1	80	3	20
	13	1,5	1,0	50	5	4
20	14	1,5	2,5	60	3	38
	15	1,2	2,5	60	3	51
	16	1,0	2,5	60	3	49
	17	1,0	2,5	70	4	83
	18	1,0	2,5	70	3	97
25	19	1,0	2,5	80	3	104

30

TABLA I

on formaldehido en el reactor a presión, con ácido oxálico como catalizador

i	Temperatura, °C	Tiempo, horas	Conversión (%) ¹		Viscosidad cps	Tiempo de curado, horas	% de formaldehido libre
			Insoluble en agua/ soluble en agua				
	50	1,5	8	5	75	0,1	
	50	2	12	2	85	0,1	
	50	2,5	19	2	84	0,1	
	50	3	18	2	324	0,1	
	60	2	29	2	320	0,1	
	60	3	39	1	694	0,2	2,40
	70	2	44	-	964	1,5	1,17
	70	3	48	-	680	4	1,00
	80	3,5	51	-	940	48	
	80	3	50	-	790	48	1,02
	80	3	36	-	310	0,2	
	80	3	20	-	110	0,1	
	50	5	4	11	172	0,1	
	60	3	38	1	373	0,1	5,28
	60	3	51	-	838	0,1	4,71
	60	3	49	-	428	0,1	
	70	4	83	-	36.500	3	
	70	3	97	-	>100.000	-	
	80	3	104	-	>100.000	-	

1

5

10

15

20

25

30

En relación con los datos indicados en la Tabla I, se observa que los ensayos núms. 16, 17, 18 y 19 no están de acuerdo con esta invención. Estos ensayos implican unas condiciones de reacción en las que el furano y el formaldehído están presentes en una relación molar de 1:1. Se observa que las operaciones 17 y 18 presentan valores idénticos de relación de sustancias reaccionantes, proporción de catalizador y temperatura de reacción. Pero la operación 17 tiene un tiempo de contacto de 4 horas y produce una viscosidad de 36.500 cps mientras que la operación 18 tiene un tiempo de contacto de solamente 3 horas y al cabo de 3 horas ha avanzado precipitadamente hasta una conversión del 97 % y una viscosidad superior a 100.000. También se observa que las operaciones 16, 17 y 18 son idénticas a excepción de la temperatura pero la operación 16 da una viscosidad de 428 cps mientras que una temperatura solamente 10°C más alta produce un avance precipitado hasta 36.500 cps en la operación 17 y hasta más de 100.000 cps en la operación 18.

Por otra parte, los ensayos núms. 1 a 15 están todos de acuerdo con esta invención, siendo las relaciones molares de furano a formaldehído indicadas en la Tabla I las necesarias para mantener un exceso de furano en todo momento. Se observa que las viscosidades son todas relativamente bajas y que no se produce ningún avance precipitado en la curva de viscosidad en función de la relación-tiempo-temperatura.

Se observa que los ensayos núms. 1 a 12 utilizan todos una relación molar de furano/formaldehído de 2,0, los ensayos 13 y 14 utilizan una relación molar de furano/formaldehído de 1,5 y el ensayo 15 utiliza una relación molar de furano/formaldehído de 1,2. También se observa que a medida

1 que disminuye la proporción de formaldehído y que el porcen-
taje de conversi3n aumenta hacia el consumo completo de los
aldehydos, la viscosidad de la resina resultante tiende a
disminuir m1s que a aumentar. Sin embargo, si se prosigue el
5 curado, la viscosidad de la resina tiende a aumentar. Por
ejemplo, comparando las operaciones n1ms. 6 y 8 se observa
que 3 horas a 70°C da una viscosidad de 680 cuando el 39 %
del furano y alrededor del 40 % del formaldehído se han con-
vertido mientras que 3 horas a 60°C tambi3n proporciona una
10 viscosidad del mismo orden general (694) cuando se han con-
vertido alrededor del 45 % del furano y alrededor del 96 %
del formaldehído. Cabría esperar que la viscosidad aumentara
pero, sorprendentemente, la viscosidad no aumenta cuando se
consigue la reacci3n completa del formaldehído, bajo las
15 condiciones de esta invenci3n. Asimismo, por ejemplo, 2 horas
a 70°C conducen a una conversi3n del 44 % del furano y del
88 % del formaldehído y a una viscosidad de 964 (véase ope-
raci3n 7), mientras que 3,5 horas a 80°C conducen a una con-
versi3n del 51 % del furano y la totalidad del formaldehído
20 y a una viscosidad menor, de 790 (operaci3n 9). Aunque no
deseamos quedar ligados por ninguna teoría particular, nues-
tra opini3n basada en observaciones repetidas es que la reac-
ci3n de condensaci3n de furano/formaldehído en las condicio-
nes de esta invenci3n da lugar a una mezcla de estructuras
25 polim3ricas que o bien est1n terminadas en grupos hidroxime-
tilo o en grupos furano. Siempre que haya presente un exceso
de formaldehído, es sustancial la tendencia a la terminaci3n
por hidroximetilo y la concentraci3n relativamente alta de
sustituyentes hidroximetilo en la mezcla contribuye, seg1n
30 nuestra hip3tesis, al car1cter de mayor viscosidad de la re-

1 sina resultante. Sin embargo, cuando la reacción del formal-
dehído es completa o casi completa, prosigue la tendencia
hacia una terminación más completa por furano de la mezcla
polimérica y a medida que aumentan las estructuras termina-
5 das en furano y disminuyen las estructuras terminadas en hi-
droximetilo, creemos que desciende correspondientemente la
viscosidad de la mezcla polimérica. También se observa que
las operaciones que creemos que producen una mezcla con gran
proporción de moléculas terminadas en furano, v.g. ensayos 9
10 y 10, presentan una reactividad relativamente baja.

Asimismo, la consideración global de la Tabla I con-
duce a la deducción de que, en términos generales, las reac-
ciones con menor conversión del formaldehído, es decir, reac-
ciones en las que la polimerización es terminada en el momen-
15 to en que queda todavía una cantidad sustancial de formalde-
hído sin reaccionar, dan lugar a composiciones que son de
viscosidad relativamente baja y reactividad relativamente
alta. Aunque no deseamos quedar limitados por ninguna teoría
en este aspecto, nuestra opinión, basada en observaciones
20 repetidas, es que la relación de menor conversión del aldehí-
do/mayor reactividad es consecuencia del mayor grado de ter-
minación por hidroximetilo que está presente siempre que que-
da en el sistema una cantidad sustancial de formaldehído sin
reaccionar.

25 Al interpretar los datos de la Tabla I, también debe
tenerse en cuenta que cuando se utiliza formalina, aumentando
la cantidad de formaldehído, también se obtiene una dilución
del catalizador, por ejemplo, incluso aunque pueda haberse
añadido al reactor la misma cantidad de catalizador.

30 Debe observarse que el método de elaboración que se

1 utiliza para aislar el producto de condensación resinoso lí-
quido obtenido de acuerdo con esta invención puede ejercer
efecto sobre la viscosidad del producto finalmente aislado.
Por ejemplo, en lugar de extraer el producto de condensación
5 resinoso líquido de la mezcla de reacción acuosa, también
es posible destilarlo a presión reducida para separar el agua
después de haber neutralizado el catalizador. Sin embargo,
incluso aunque se adopten precauciones para neutralizar el
catalizador ácido, suelen quedar trazas de material ácido
10 en la resina que suelen producir un avance de la viscosidad
de la resina durante un tratamiento del tipo de destilación.
Por ejemplo, cuando se repite una operación de producción
en la que la resina se prepara de acuerdo con esta invención
para obtener una resina con una viscosidad de 680 cps, uti-
15 lizando una temperatura de destilación de 50°C a presión re-
ducida en lugar del tratamiento de extracción antes descri-
to, se obtiene una viscosidad de 8050 cps incluso aunque se
haya neutralizado el catalizador. Por lo tanto, al planear
la producción de resina de acuerdo con esta invención debe
20 tenerse cuidado durante el tratamiento de evitar el avance
indebido de la resina relativamente reactiva producida de
acuerdo con esta invención.

Las resinas producidas de acuerdo con esta invención
son útiles como resinas furánicas. Por ejemplo, una resina
25 producida de acuerdo con esta invención, con una viscosidad
de 160 cps a 25°C, se mezcló con una arena silíceá Wedron
en cantidad suficiente para dar 1,25 % de ligante, calculado
sobre el peso de la arena, se mezcló un 10 % de catalizador,
calculado sobre el peso de la resina, y se configuró para
30 formar una figura de fundería. Se observaron unas resisten-

1 cias a la tracción útiles tanto a humedad relativa alta como a humedad relativa ambiente. El catalizador utilizado en la producción de la figura de arena, v.g. para la fundería utilizada, es una mezcla de 70 % de ácido p-toluensulfónico y 30 % de agua.

5 EJEMPLO 2

10 El objeto de este ejemplo es ilustrar el uso de ácidos inorgánicos fuertes para la condensación de acuerdo con esta invención, así como ilustrar una interrelación entre la temperatura y la concentración del catalizador.

15 En este ejemplo se repitieron los ensayos indicados en la Tabla I, a excepción de que se utilizaron el tiempo, la temperatura, la relación molar y la cantidad de catalizador indicados en la Tabla II. Los resultados de la condensación con respecto al porcentaje de rendimiento y a la viscosidad de la resina resultante también se encuentran en la Tabla II. En todos los casos, se utilizó ácido sulfúrico concentrado como catalizador.

20 En las operaciones indicadas en la Tabla II, generalmente se utiliza formalina como único ingrediente de formaldehído. Aumentando la proporción de formalina se obtiene una mayor proporción de agua y la correspondiente dilución del catalizador. Sin embargo, el número "1+1" en la operación 25, en la columna encabezada formaldehído, indica que un mol de formaldehído es proporcionado por la formalina y un mol de formaldehído es proporcionado mediante paraformo anhidro como ingrediente.

TABLA II

Opera- ción	Tiempo	Tempera- tura	Moles de furano	Moles de for- maldehído	Relación molar	Gramos de H ₂ SO ₄	Rendimien- to, %	Viscosidad
20	6 horas	32°	2	1	2:1	3,5	46	sólido
21	3	40	2	1	2:1	3,5	86	1880
22	3	45-50	2	1	2:1	1,0	80	540
23	3	50-55	2	1	2:1	0,5	81	550
24	3	60-65	4	2	2:1	0,5	78	457
25	3	65-70	4	1+1	2:1	0,25	78	524
26	3	60-65	3	2	1,5:1	0,5	80	2350
27	3	55-60	3	2,5	1,2:1	0,5	46	110
28	3	55-60	3	3	1:1	0,5	49	326

TABLA III

Opera- ción	Tiempo	Tempera- tura	Moles de furano	Moles de for- maldehído	Gramos de cata- lizador	Rendimien- to, %	Viscosidad
29	3 horas	70-75	4	2	0,5 HCl	86	720
30	3	80-85	4	2	0,7 Na ₂ SO ₄ + 0,5 H ₂ SO ₄	89	478
31	1,5 3	65-70 75-80	4 4	2 2	2,5 H ₃ PO ₄	86	510
32	3	75-80	4	2	2,5 ácido malónico	45	104
33	3	85-90	4	2	2,5 ácido malónico	115	148
34	3	65-70	4	2	0,5 MeSO ₃ H	79	655
35	3	65-70	4	2	0,5 Cl ₃ C-CO ₂ H	51	158
36	6	85-90	4	2	2,5 ácido benzoico	14	71

1

5

10

15

20

25

50

1

TABLA II

<u>Opera</u> <u>ción</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Tempera</u> <u>tura</u>	<u>Moles de</u> <u>furano</u>	<u>Moles de for</u> <u>maldehido</u>	<u>Relación</u> <u>molar</u>	<u>Gra</u>
20	6 horas	32°	2	1	2:1	
5	21	3	40	2	1	2:1
22	3	45-50	2	1	2:1	
23	3	50-55	2	1	2:1	
24	3	60-65	4	2	2:1	
25	3	65-70	4	1+1	2:1	
10	26	3	60-65	3	2	1,5:1
27	3	55-60	3	2,5	1,2:1	
28	3	55-60	3	3	1:1	

TABLA III

15

<u>Opera</u> <u>ción</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Tempera</u> <u>tura</u>	<u>Moles de</u> <u>furano</u>	<u>Moles de for</u> <u>maldehido</u>	<u>Gramos de cat</u> <u>lizador</u>	
29	3 horas	70-75	4	2	0,5 HCl	
30	3	80-85	4	2	0,7 Na ₂ SO ₄ 0,5 H ₂ SO ₄	
31	1,5	65-70	4	2	2,5 H ₃ PO ₄	
3	3	75-80				
20	32	3	75-80	4	2	2,5 ácido
33	3	85-90	4	2	2,5 ácido	
34	3	65-70	4	2	0,5 MeSO ₃	
35	3	65-70	4	2	0,5 Cl ₃ C-	
36	6	85-90	4	2	2,5 ácido	

25

50

TABLA II

<u>Moles de furano</u>	<u>Moles de formaldehído</u>	<u>Relación molar</u>	<u>Gramos de H₂SO₄</u>	<u>Rendimiento, %</u>	<u>Viscosidad</u>
2	1	2:1	3,5	46	sólido
2	1	2:1	3,5	86	1880
2	1	2:1	1,0	80	540
2	1	2:1	0,5	81	550
2	2	2:1	0,5	78	457
2	1+1	2:1	0,25	78	524
3	2	1,5:1	0,5	80	2350
3	2,5	1,2:1	0,5	46	110
3	3	1:1	0,5	49	326

TABLA III

<u>Moles de furano</u>	<u>Moles de formaldehído</u>	<u>Gramos de catalizador</u>	<u>Rendimiento, %</u>	<u>Viscosidad</u>
4	2	0,5 HCl	86	720
4	2	0,7 Na ₂ SO ₄ + 0,5 H ₂ SO ₄	89	478
4	2	2,5 H ₃ PO ₄	86	510
4	2	2,5 ácido malónico	45	104
4	2	2,5 ácido malónico	115	148
4	2	0,5 MeSO ₃ H	79	655
4	2	0,5 Cl ₃ C-CO ₂ H	51	158
4	2	2,5 ácido benzoico	14	71

1 Se observa que las operaciones 21-24 dan todas unos
rendimientos entre 78 y 86 % incluso aunque la relación mo-
lar fuera de 2:1 y la proporción de catalizador variara de
3,5 g por mol de formaldehído a 0,25 g de catalizador por
5 mol de formaldehído. Por lo tanto, las proporciones decre-
cientes de catalizador dan prácticamente el mismo rendimien-
to cuando la temperatura se aumenta correspondientemente.

10 El ensayo 25 indica que es de especial importancia
la concentración de catalizador, más bien que la cantidad,
ya que el rendimiento de la operación 25 es esencialmente
idéntico al de la operación 24. Naturalmente, se sobreentien-
de que cabe esperar cierto aumento del rendimiento en la ope-
ración 25 como consecuencia de las temperaturas ligeramente
más altas empleadas. Las operaciones 26, 27 y 28 ilustran el
15 uso de otras relaciones molares de furano/formaldehído con
ácido sulfúrico, de acuerdo con esta invención.

EJEMPLO 3

20 El objeto de este ejemplo es ilustrar el uso de di-
versos ácidos inorgánicos, inorgánico-orgánicos y orgánicos
de acuerdo con esta invención. Se repite el procedimiento de
Ejemplo 1, a excepción de que se emplean los tiempos, tem-
peraturas, cantidades de ingredientes y catalizador indica-
dos en la Tabla III. Los resultados también se encuentran
25 en la Tabla III. En la operación 29 se empleó ácido clorhí-
drico y en la operación 30 una mezcla de ácido sulfúrico con-
centrado y sulfato sódico. En la operación 31 se empleó áci-
do fosfórico concentrado en la cantidad establecida. Las ope-
raciones 32 y 33 ilustran el uso de ácido malónico; la ope-
ración 34, el uso de ácido metilsulfónico; la operación 35,
30 el uso de ácido tricloroacético y la operación 36, el uso de

1

ácido benzoico.

EJEMPLO 4

5

Las realizaciones de esta invención que son ilustradas en este ejemplo constituyen reacciones de condensación en las que el tiempo de contacto a la temperatura indicada en la Tabla IV es en todos los casos de 3 horas y en las que la concentración del catalizador ácido oxálico es del 1 %, calculada sobre el peso de la fase acuosa inicial. En todos los ensayos indicados en la Tabla IV, se empleó como reactor un autoclave de acero herméticamente cerrado. El reactor estaba provisto de medios de agitación mecánica y de serpentines de refrigeración termostáticamente controlados. La temperatura del contenido del reactor se examinó continuamente mediante un par termoeléctrico. En la vasija de reacción se cargaron los ingredientes de la reacción constituidos por furano y formaldehído acuoso al 37 % aproximadamente, en cada ensayo a las relaciones respectivas indicadas en la Tabla IV. Como ya se ha dicho antes, en cada ensayo se ajustó la cantidad de catalizador ácido oxálico agregada para obtener una concentración del 1 % de ácido oxálico calculada sobre el peso de la fase acuosa inicial. Una vez cerrado el reactor, se calentó la masa de reacción con intensa agitación mecánica hasta la temperatura de reacción, calentamiento que duró aproximadamente media hora. Se emplearon los serpentines de refrigeración para hacer descender la temperatura de la masa de reacción por debajo de la temperatura establecida máxima respectiva siempre que la temperatura de la masa de reacción tendía a sobrepasar el límite establecido. Como se indica más adelante, la masa de reacción se mantuvo dentro de los límites respectivos indicados en la Tabla IV durante un periodo de 3

10

15

20

25

30

1 horas en todos los casos. Después se enfrió el reactor, se
abrió, se descargó su contenido y se neutralizó. El proceso
de neutralización consistía en añadir una solución acuosa de
5 hidróxido sódico al 5 %, en cantidad suficiente para neutra-
lizar a la fase acuosa hasta un pH comprendido entre 6,5 y
7 a la temperatura ambiente. Se observó que por adición de
la base, el pH de la fase acuosa se desplazaba rápidamente y
que era necesario agitar fuerte y continuamente para obtener
un pH de equilibrio comprendido entre 6,5 y 7 dentro de un
10 periodo de media hora. Aunque no se pretende que el procedi-
miento quede limitado por ninguna consideración teórica, nues-
tra opinión, basada en observaciones repetidas, es que los
componentes ácidos orgánicos se extraen con relativa lentitud
de la fase orgánica durante el proceso de neutralización des-
15 crito.

Después de la etapa de neutralización, la fase orgá-
nica se separa de la fase acuosa por decantación y la capa
acuosa se extrae tres veces con cloruro de metileno. Se combi-
nan después la capa orgánica de resina y los extractos en clo-
20 ruro de metileno y se rectifican por destilación a 55-60°C
durante 2 horas a una presión de 40 mm de mercurio. Después
se pesa el residuo resultante, se deja que se enfríe lentamen-
te hasta la temperatura ambiente y se determinan la viscosidad,
el tiempo de curado, el porcentaje de OH y el porcentaje de
25 $3\text{CH}_2\text{O}$ como se ha indicado en el Ejemplo 1. Los resultados de
esta serie de ensayos se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV.

Ensayo n.º	Temperatura, °C	Relación de furano/ formaldehído	OH, %	Formaldehído libre, %	Rendimiento*	Viscosidad	Curado
37**	75-80	0,9:1				20.200	
38	80-85	0,9:1				58.400	
39	85-90	0,9:1				160.080	
40	90-95	0,9:1				2.400.000	
41	95-100	0,9:1				5.040.000	
42**	75-80	1:1	3,29	3,0	78	3.640	3 horas
43	80-85	1:1	2,14	2,0	88,4	16.200	6 horas
44	85-90	1:1	>2,44	0,99	94,1	83.000	8 horas
45	90-95	1:1	2,08	1,43	94,3	305.600	8 horas
46**	950100	1:1			96,3	110.400	
47	75-80	1,1:1			91,0	3.580	4 horas
48	80-85	1,1:1	2,11	1,91	88,8	5.700	6 horas
49	85-90	1,1:1	2,07	1,87	93,1	6.080	7 horas
50	90-95	1,1:1	2,60	0,69	97,4	22.000	29 horas
51	95-100	1,1:1			105	84.000	
52	75-80	1,2:1	3,95	2,21	83,4	3.300	1,5 horas
53	80-85	1,2:1	2,79	1,40	90,8	4.130	6 horas
54	85-90	1,2:1	0,82	0,96	95,8	27.000	6 horas
55	90-95	1,2:1	1,27	1,22	98,0	6.400	28 horas
56	95-100	1,2:1			101	11.000	
57						11.500	
58	75-80	1,3:1	4,11	2,59	82	2.240	3 horas
59	80-85	1,3:1	2,90	1,86	91,5	2.830	6,5 horas
60	85-90	1,3:1	2,15	1,03	97,1	2.325	30 horas
61	90-95	1,3:1	1,17	1,01	100	3.000	32 horas
62	95-100	1,3:1			111	4.500	
63						10.400	

1

5

10

15

20

25

30

TABLA IV

	Ensayo n°	Temperatu ra, °C	Relación de furano/ formaldehído	OH, %	Formaldehído libre, %	Rendimi
1	37**	75-80	0,9:1			
5	38	80-85	0,9:1			
	39	85-90	0,9:1			
	40	90-95	0,9:1			
	41	95-100	0,9:1			
	42**	75-80	1:1	3,29	3,0	78
10	43	80-85	1:1	2,14	2,0	88,4
	44	85-90	1:1	>2,44	0,99	94,1
	45	90-95	1:1	2,08	1,43	94,3
	46**	95-100	1:1			96,3
	47	75-80	1,1:1			91,0
15	48	80-85	1,1:1	2,11	1,91	88,8
	49	85-90	1,1:1	2,07	1,87	93,1
	50	90-95	1,1:1	2,60	0,69	97,4
	51	95-100	1,1:1			105
	52	75-80	1,2:1	3,95	2,21	83,4
20	53	80-85	1,2:1	2,79	1,40	90,8
	54	85-90	1,2:1	0,82	0,96	95,8
	55	90-95	1,2:1	1,27	1,22	98,0
	56	95-100	1,2:1			101
	57					
25	58	75-80	1,3:1	4,11	2,59	82
	59	80-85	1,3:1	2,90	1,86	91,5
	60	85-90	1,3:1	2,15	1,03	97,1
	61	90-95	1,3:1	1,17	1,01	100
	62	95-100	1,3:1			111
30	63					

TABLA IV.

<u>Formurano/ do</u>	<u>OH, %</u>	<u>Formaldehido libre, %</u>	<u>Rendimiento*</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Curado</u>
				20.200	
				58.400	
				160.080	
				2.400.000	
				5.040.000	
	3,29	3,0	78	3.640	3 horas
	2,14	2,0	88,4	16.200	6 horas
	>2,44	0,99	94,1	83.000	8 horas
	2,08	1,43	94,3	305.600	8 horas
			96,3	110.400	
			91,0	3.580	4 horas
	2,11	1,91	88,8	5.700	6 horas
	2,07	1,87	93,1	6.080	7 horas
	2,60	0,69	97,4	22.000	29 horas
			105	84.000	
	3,95	2,21	83,4	3.300	1,5 horas
	2,79	1,40	90,8	4.130	6 horas
	0,82	0,96	95,8	27.000	6 horas
	1,27	1,22	98,0	6.400	28 horas
			101	11.000	
				11.500	
	4,11	2,59	82	2.240	3 horas
	2,90	1,86	91,5	2.830	6,5 horas
	2,15	1,03	97,1	2.325	30 horas
	1,17	1,01	100	3.000	32 horas
			111	4.500	
				10.400	

TABLA IV (continuación)

Ensayo n°	Temperatura, °C	Relación de furano/formaldehído	OH, %	Formaldehído libre, %	Rendimiento*	Viscosidad	Curado
64	75-80	1,4:1	3,22	1,44	92,1	2.625	6,5 horas
65	80-85	1,4:1	1,54	1,64	90,3	9.600	
66	85-90	1,4:1	1,78	0,91	101	1.720	30 horas
67	90-95	1,4:1	0,72	0,69	106	3.200	32 horas
68	95-100	1,4:1	1,62	1,13	107	1.850	32 horas
69						3.640	
70	75-80	1,6:1			98	1.475	14 horas
71	80-85	1,6:1					
72	85-90	1,6:1			107	970	
73	90-95	1,6:1			104	1.300	
74	75-80	2:1			98,1	506	
75	80-85	2:1			102	1.135	
76	85-90	2:1			99,3	1.213	
77	90-95	2:1			116	432	

* El rendimiento está calculado sobre el formaldehído y supone que el producto se presenta como polifurfurilo

** Obsérvese que los ensayos 37 a 46 no están de acuerdo con esta invención.

TABLA IV (continua)

Ensayo n°	Temperatura, °C	Relación de furano/formaldehido	OH, %	Formaldehido libre, %	Re
64	75-80	1,4:1	3,22	1,44	
65	80-85	1,4:1	1,54	1,64	
66	85-90	1,4:1	1,78	0,91	
67	90-95	1,4:1	0,72	0,69	
68	95-100	1,4:1	1,62	1,13	
69					
70	75-80	1,6:1			
71	80-85	1,6:1			
72	85-90	1,6:1			
73	90-95	1,6:1			
74	75-80	2:1			
75	80-85	2:1			
76	85-90	2:1			
77	90-95	2:1			

* El rendimiento está calculado sobre el formaldehido y supone que el

** Obsérvese que los ensayos 37 a 46 no están de acuerdo con esta inver

TABLA IV (continuación)

<u>furano/ ido</u>	<u>OH, %</u>	<u>Formaldehido libre, %</u>	<u>Rendimiento*</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Curado</u>
	3,22	1,44	92,1	2.625	6,5 horas
	1,54	1,64	90,3	9,600	
	1,78	0,91	101	1.720	30 horas
	0,72	0,69	106	3.200	32 horas
	1,62	1,13	107	1.850	32 horas
				3,640	
			98	1.475	14 horas
			107	970	
			104	1.300	
			98,1	506	
			102	1.135	
			99,3	1.213	
			116	432	

sobre el formaldehido y supone que el producto se presenta como polifurfurilo
46 no están de acuerdo con esta invención.

1

EJEMPLO 5

5

10

15

20

25

30

Las realizaciones de esta invención ilustradas en este ejemplo fueron realizadas en condiciones inicialmente "anhídras". Es decir, los ingredientes utilizados en la mezcla de reacción inicial eran soluciones no acuosas y prácticamente no contenían agua. Se utilizaron específicamente como ingredientes el furano, paraformo y ácido oxálico sólido. El catalizador ácido oxálico se empleó en cantidad suficiente para proporcionar 2,8 % en peso, calculado sobre el peso del paraformo empleado. Los ingredientes de la reacción se cargaron en un reactor de acero a presión, provisto de agitador mecánico, serpentines de refrigeración y un par termoeléctrico. Se cerró herméticamente el reactor y se calentó a una temperatura comprendida dentro de los límites indicados en la Tabla V, a lo largo de un periodo de media hora. Después de que la temperatura había llegado al límite establecido en la Tabla V, la masa de reacción se mantuvo a la temperatura establecida durante un periodo de 4 horas. A continuación se enfrió la masa de reacción a la temperatura ambiente mediante los medios de refrigeración externos, se abrió el reactor y se siguió el siguiente proceso de neutralización: a la masa de producto se agregó hidróxido sódico acuoso (NaOH al 5 %) en cantidad suficiente para obtener un pH constante en la fase acuosa comprendido entre 6,5 y 7,0. Se observa que se forma una cantidad importante de agua durante la reacción de condensación y que, naturalmente, durante el proceso de neutralización empleado en este ejemplo, se añade más agua. El pH se determina mojando en la fase acuosa un pequeño papel indicador de pH.

La masa de reacción neutralizada se filtra a través de un lecho filtrante de Celite para separar las partículas sólidas.

1 das suspendidas del sistema resinoso líquido. Después la capa
acuosa se decanta y se extrae la fase acuosa tres veces con
5 cloruro de metileno. Los extractos en cloruro de metileno se
combinan con la capa de resina orgánica y la mezcla resultan-
te se rectifica por destilación a 55-60°C, a una presión de
unos 40 mm de mercurio.

10 La resina líquida resultante se deja enfriar lentamente
a la temperatura ambiente y entonces se realizan las deter-
minaciones de la viscosidad. Los resultados de estos ensayos
se encuentran en la Tabla V.

EJEMPLO 6

15 El objeto de este ejemplo es ilustrar el uso de disol-
vente de acuerdo con el procedimiento de esta invención. Los
ensayos realizados en este ejemplo lo fueron en un sistema
inicialmente "anhidro" y se utilizó cloruro de metileno como
disolvente de la reacción. Los ensayos se efectuaron emplean-
do una relación molar 2:1 de furano a formaldehído, durante
4 horas, a la temperatura indicada en la Tabla VI. Las reac-
20 ciones se efectuaron empleando el mismo equipo y procedimien-
to de calefacción descritos en el ejemplo anterior y el pro-
cedimiento de neutralización empleado fué idéntico al del ejem-
plo anterior. El tratamiento posterior fué idéntico al descri-
to en el ejemplo anterior también. El catalizador ácido uti-
25 lizado en este ejemplo fué el ácido oxálico que se agregó en
cantidad suficiente para proporcionar un 1,5 % en peso, calcu-
lado sobre el peso del reactivo. El cloruro de metileno en la
Tabla VI se refiere al número de mililitros de cloruro de me-
tileno por 100 gramos de sustancias reaccionantes. Los resul-
30 tados se encuentran en la Tabla VI.

TABLA V

Ensayo n°	Relación de farano a pa raiformo	Rendimien to* %	Viscosidad	Temperatura, °C	Curado
78**	0,8:1		7.100.000	80-85	
79	0,8:1		7.100.000	80-85	
80	0,8:1		4.560	85-90	
81	0,8:1		7.100.000	90-95	
82	0,9:1		240	80-85	
83	0,9:1		7.100.000	85-90	
84	1:1	19,4	48	70-75	2 minutos
85	1:1	32,7	360	80-85	
86	1:1	44,8	2.280	85-90	2 minutos
87	1:1	46,7	700	85-90	2 minutos
88**	1:1	70,3	>100.000	95-100	
89	1,2:1	51,0	740	85-90	3 minutos
90	1,2:1	51,7	248	85-90	1,5 minutos
91	1,2:1	49,4	510	90-95	2 minutos
92	1,2:1	54,2	>100.000	95-100	
93	1,4:1	51,0	135	85-90	2 minutos
94	1,4:1	30,9	71	85-90	1 minuto
95	1,4:1	65,3	>100.000	95-100	
96	1,6:1	44,5	152	80-85	3 minutos
97	1,6:1	41,6	284	85-90	1,5 minutos
98	1,6:1	44,2	976	90-95	
99	1,6:1	45,6	40.000	95-100	
100	1,6:1	81,5	53.400	95-100	
101	1,6:1	67,0	100.000	95-100	
102	1,6:1	71,6	67.000	95-100	
103	1,8:1	53,9	133	85-90	2 minutos

1

5

10

15

20

25

30

TABLA V

1	Ensayo n°	Relación de furano a pa raformo	Rendimien to* %	Viscosidad	Temper
5	78**	0,8:1		7.100.000	8
	79	0,8:1		7.100.000	8
	80	0,8:1		4.560	8
	81	0,8:1		7.100.000	9
	82	0,9:1		240	8
10	83	0,9:1		7:100.000	8
	84	1:1	19,4	48	7
	85	1:1	32,7	360	8
	86	1:1	44,8	2.280	8
	87	1:1	46,7	700	8
15	88**	1:1	70,3	>100.000	9
	89	1,2:1	51,0	740	8
	90	1,2:1	51,7	248	8
	91	1,2:1	49,4	510	9
	92	1,2:1	54,2	>100.000	9
20	93	1,4:1	51,0	135	8
	94	1,4:1	30,9	71	8
	95	1,4:1	65,3	>100.000	9
	96	1,6:1	44,5	152	8
	97	1,6:1	41,6	284	8
25	98	1,6:1	44,2	976	9
	99	1,6:1	45,6	40.000	9
	100	1,6:1	81,5	53.400	9
	101	1,6:1	67,0	100.000	9
	102	1,6:1	71,6	67.000	9
30	103	1,8:1	53,9	133	8

TABLA V

<u>Viscosidad</u>	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Curado</u>
7.100.000	80-85	
7.100.000	80-85	
4.560	85-90	
7.100.000	90-95	
240	80-85	
7.100.000	85-90	
48	70-75	2 minutos
360	80-85	
2.280	85-90	2 minutos
700	85-90	2 minutos
>100.000	95-100	
740	85-90	3 minutos
248	85-90	1,5 minutos
510	90-95	2 minutos
>100.000	95-100	
135	85-90	2 minutos
71	85-90	1 minuto
>100.000	95-100	
152	80-85	3 minutos
284	85-90	1,5 minutos
976	90-95	
40.000	95-100	
53.400	95-100	
100.000	95-100	
67.000	95-100	
133	85-90	2 minutos

TABLA V (continuación)

Ensayo n.º	Relación de furano a paraformo	Rendimiento* %	Viscosidad	Temperatura, °C	Curado
104	1,8:1	59,5	815	90-95	4 minutos
105	2:1	50,3	63	85-90	2 minutos
106	2:1	68,2	825	95-100	4 minutos

* El rendimiento está calculado sobre el peso de paraformo cargado.

** Nota: las operaciones 78 a 88 inclusive no están de acuerdo con esta invención.

10

TABLA VI

Ensayo n.º	MeCl ₂ (ml/100 g R)	Rendimiento* %	Viscosidad (cps)	Temperatura, °C
107	30	66	9.900	90-95
108	60	65	16.660	90-95
109	30	66	11.950	95-100
110	60	72	38.000	95-100

* El rendimiento está calculado sobre el peso del paraformo inicialmente cargado.

15

20

25

30

1

TABLA V (continua)

<u>Ensayo n°</u>	<u>Relación de furano a paraformo</u>	<u>Rendimiento* %</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Temperatura</u>
104	1,8:1	59,5	815	
105	2:1	50,3	63	
106	2:1	68,2	825	

5

* El rendimiento está calculado sobre el peso de paraformo cargado.

** Nota: las operaciones 78 a 88 inclusive no están de acuerdo con esta

10

TABLA VI

<u>Ensayo n°</u>	<u>MeCl₂ (ml/100²g R)</u>	<u>Rendimiento* %</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>
107	30	66	9.900
108	60	65	16.660
109	30	66	11.950
110	60	72	38.000

15

* El rendimiento está calculado sobre el peso del paraformo inicialmente

20

25

30

TABLA V (continuación)

<u>n</u>	<u>Viscosidad</u>	<u>Temperatura, °C</u>	<u>Curado</u>
	815	90-95	4 minutos
	63	85-90	2 minutos
	825	95-100	4 minutos

obre el peso de paraformo cargado.

nclusive no están de acuerdo con esta invención.

TABLA VI

<u>dimiento* %</u>	<u>Viscosidad (cps)</u>	<u>Temperatura, °C</u>
66	9.900	90-95
65	16.660	90-95
66	11.950	95-100
72	38.000	95-100

bre el peso del paraformo inicialmente cargado.

1 Se prefiere que el catalizador empleado sea soluble por lo menos en una de las fases de la masa de reacción.

5 Sin embargo, lo que más se prefiere es emplear un sistema acuoso. La formalina comercial, que normalmente contiene alrededor del 37 % de formaldehído, puede ser utilizada como ingrediente de la reacción. Este material también contiene habitualmente alrededor de 9 a 12 % de metanol como estabilizante y creemos que esto aumenta la solubilidad del furano en la fase acuosa como codisolvente. Las mezclas de paraformo y formalina también son ingredientes eminentemente satisfactorios.

10 Se observará que en el transcurso de la reacción se forma agua de condensación incluso aunque los ingredientes iniciales sean "anhídros". Por lo tanto, cuando se utiliza el sistema ingrediente "anhidro", la formación de agua durante la reacción puede dar lugar a cambios profundos en las solubilidades relativas de los ingredientes y/o del catalizador ácido particular. Asimismo, a medida que se forma más resina, también pueden cambiar profundamente las solubilidades relativas del catalizador en las fases respectivas.

15 Se prefiere que al iniciar el contacto en condiciones ácidas, la mezcla de reacción contenga agua suficiente para formar una fase acuosa distinta en la mezcla. El peso efectivo de agua por unidad de peso de la mezcla de reacción que es necesario para obtener una fase acuosa distinta dependerá, naturalmente, de la solubilidad relativa del agua, en las diversas sustancias reaccionantes del sistema, incluido el catalizador. La mezcla de reacción más preferida, sin embargo, contiene como mínimo un 10 % en peso de agua. A una relación molar de furano a formaldehído de 10:1, se obtiene apro-

1 ximadamente un 14 % de fase acuosa cuando se utiliza forma-
lina al 37 % como ingrediente formaldehído.

5 Para facilitar el contacto de los ingredientes de
la reacción en la masa de reacción multifásica que habitual-
mente se encuentra en esta invención, debe emplearse algún
sistema de mezclado. No se ha encontrado que el grado de mez-
cla ejerza un efecto significativo sobre los resultados de
ensayos de producción repetidos, por lo demás idénticos.

10 Cuando se utilizan furanos sustituidos de acuerdo
con esta invención, se emplean de la misma forma que el furano.
Se sobreentiende que pueden emplearse mezclas de furanos
como ingredientes de reacción en esta invención.

15 En los ejemplos, así como en las realizaciones pre-
feridas, todos los ingredientes se mezclan en el reactor al
iniciarse la reacción. No obstante, no es necesario que ini-
cialmente estén presentes en el reactor todos los ingredien-
tes y, por ejemplo, el formaldehído puede ser agregado poco a poco
al furano o a la masa de reacción como procedimiento alterna-
tivo para poner en práctica esta invención.

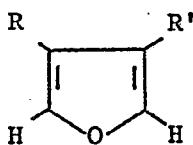
20 En reactividad, las resinas producidas de acuerdo
con esta invención oscilan entre esencialmente no reactivas
con respecto a la polimerización directa catalizada por ácido
y muy reactivas con respecto a la polimerización directa
catalizada por ácido. En términos generales, hemos encontra-
do que las resinas producidas de acuerdo con esta invención
25 que contienen más de alrededor del 4 % de grupos OH son muy
reactivas a la polimerización directa catalizada por ácido.
Asimismo, en general, terminando la reacción a grados de con-
versión relativamente bajos, v.g. 75-85 % de conversión del
30 formaldehído inicialmente presente, se obtiene un producto

1 resinoso muy reactivo con respecto a la polimerización di-
recta catalizada por ácido. Por otra parte, en términos ge-
nerales, continuando el contacto hasta que se ha convertido
5 prácticamente la totalidad del formaldehído (v.g. 97-100%),
se obtienen polímeros menos reactivos con respecto a la po-
limerización directa por ácido de los mismos. Aunque no de-
seamos quedar ligados por ninguna teoría en este aspecto,
nuestra opinión, basada en observaciones repetidas, es que
algunas de las estructuras poliméricas que están presentes
10 a los niveles relativamente bajos de conversión contienen
terminaciones hidroximetilo. Creemos que la terminación hi-
droximetilo es responsable de la reactividad relativamente
alta en la polimerización directa por ácido. Por otra par-
te, a medida que prosigue la polimerización, una proporción
15 cada vez mayor de las estructuras poliméricas presentes re-
sultan "terminadas" con un sustituyente furano y no disponen
de un sustituyente hidroximetilo para la reactividad direc-
ta. Es nuestra creencia que las estructuras terminadas con
furano son especies menos reactivas. No obstante, hemos en-
20 contrado que resinas de furano-formaldehído totalmente ter-
minadas que son producidas de acuerdo con esta invención
pueden ser curadas por adición de formaldehído a las mezclas
junto con un catalizador ácido para conseguir una nueva con-
densación de las mismas.

25 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Un método para la producción de una resina lí-
quida que consiste en: poner en contacto formaldehído y un
furano de fórmula:



5 donde R y R' son hidrógeno, halógeno, alquilo, fenilo, halo-
fenilo, alquilfenilo, carboxi, hidroxialquilo o carboxialqui-
lo y donde los sustituyentes alquilo contienen de 1 a 10 áto-
mos de carbono, teniendo lugar dicho contacto en presencia
de una cantidad catalíticamente efectiva de un catalizador
ácido, durante un período de tiempo suficiente para produ-
cir un material resinoso líquido, encontrándose presente
10 el furano durante el período de contacto en una cantidad
suficiente para proporcionar más de 1,1 moles de furano por
mol de formaldehído.

15 2. Un método según la Reivindicación 1, donde se
utiliza el furano propiamente dicho.

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, don-
de el contacto se realiza durante un tiempo suficiente y
a una temperatura suficientemente alta para producir una
reacción del furano en un grado tal que se consiga más del
20 75 % de la conversión teórica calculada sobre el formaldehi-
do inicialmente presente en la mezcla de reacción.

4. Un método según las Reivindicaciones 1, 2 o 3,
donde dicho contacto tiene lugar a una presión superior a
la atmosférica.

25 5. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones, donde la relación molar de furano a formal-
dehído es superior a 1,5 moles de furano por mol de formal-
dehído en todo momento durante el citado contacto.

30 6. Un método según cualquiera de las precedentes
reivindicaciones, donde dicho catalizador ácido es un miem-

1 bro seleccionado entre los ácidos carboxílicos con un pKa inferior a 3,0 a 30°C.

5 7. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde dicho contacto tiene lugar en un sistema acuoso.

8. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el formaldehído se agrega a la mezcla de reacción en forma de una solución acuosa del mismo.

10 9. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde dicho contacto tiene lugar a una temperatura superior a 30°C y preferiblemente superior a 50°C y donde el contacto tiene lugar en un sistema cerrado.

15 10. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la viscosidad de dicha resina líquida es inferior a 25.000 cps a 30°C.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UNA RESINA LIQUIDA"

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 Diciembre 1.976

BERNARDO INGERIA

P. E.



25

30