

174508



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

174508

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION DE EFECTO CURTIENTE", a favor de la razón social suiza J.R. GEIGY A.-G., domiciliada en Basilea (Suiza).-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se ha encontrado que se obtienen valiosos productos de condensación de efecto curtiente, si se condensa ácidos sulfónicos de combinaciones de la serie de los difeniles con formaldehído y diarilsulfonas no sulfoadas, que contienen a lo menos un grupo hidroxilo fenólico.

10. Como materias de partida, para el presente procedimiento, se prestan ácidos sulfónicos del difenilo, de sus homólogos o derivados, por lo tanto, vg., ácido difenilsulfónico, los ácidos metil-, etil-, dimetil-, dietil, oxí-, dióxí-, metoxí-, dimetoxí-, etoxí-, dietoxí, cloro-, dicloro, tricloro, cloro-oxí-difenilsulfónicos, ácido oxidodifenilensulfónico, etc. Se puede emplear, muy en general, todos los ácidos difenilsulfónicos que posean aún bastantes sitios libres para poder convertirse, por condensación, con formaldehído y oxidiarilsulfonas en compuestos solubles en agua. Tampoco es

15.

174508



imprescindible en modo alguno, partir de ácidos sulfónicos homogéneos puros, sinó se pueden emplear con el mismo resultado buene las masas de sulfonación brutas, que son obtenibles por tratamiento de combinaciones de la serie de los difenilos, sean compuestos puros, o mezclas de isómeros, o respectivamente, homólogos, con los medios de sulfonación usuales.

5. Como diarilsulfonas que contienen, por lo menos, un grupo hidroxilo fenólico, entran en consideración, entre otras: dioxi-difenilsulfonas, metil-, dimetil-, cloro-, dicloro-  
10. -dioxidifenilsulfonas; oxifenil-, metil-oxifenil-, cloro-oxifenil-difenilil-sulfonas; oxifenil-, metil-oxifenil-, cloro-oxifenil-oxidifenilil-sulfonas, -metildifenil-sulfonas, -clorodifenilil-sulfonas, -metil-oxidifenilil-sulfonas, -cloro-oxidifenilil-sulfonas; oxi- ó dioxi-bis-difenilil-sulfonas, etc.

15. Tampoco las oxidiarilsulfonas deben estar presentes en forma pura, sinó que se pueden emplear, sin más ni más, mezclas homólogas o isómeras.

Una forma particular de ejecución del procedimiento consiste en que no se producen ácido sulfónico y sulfona de  
20. un modo independiente, el uno de la otra, mezclándolos luego, sinó que se producen en la misma fase de trabajo, o sea por transformación de un ácido difenilsulfónico con una cantidad insuficiente para la completa formación de sulfona, de un oxicompueto aromático. Si se hace reaccionar, por ejemplo,  
25. ácido difenilsulfónico con una correspondiente cantidad de fenol bajo condiciones adecuadas, como: temperatura aumentada, vacío, haciendo pasar aire, o similares, entonces se obtiene una mezcla de ácido difenilsulfónico y oxifenil-difenilil-sulfona, que resulta adecuada inmediatamente para la condensación  
30. con formaldehido. Del mismo modo se pueden transformar asimismo



174508

2

- vg., ácido difenilsulfónico con un cresol puro, o con una mezcla de cresol, especialmente con cresol técnico bruto, igualmente con clorofenoles, oxicompuestos de la serie de los difeniles, etc., Pero también se puede partir de otro ácido sulfónico, vg., del ácido metil-, oxi-, metoxi-, cloro-,
5. dioxi-difenil-sulfónico, haciendo reaccionar con éstos fenol, cresol, clorofenol, o un oxidifenilo. De este modo está dada la posibilidad de preparar de un modo técnicamente sencillísimo, las mezclas de ácido sulfónico - sulfona más variadas.
10. Antes de la condensación con formaldehído, se diluye la mezcla de ácido difenilsulfónico y oxidiarilsulfona, en caso necesario con un poco de agua. La condensación misma es realizada a temperatura aumentada, bajo presión ordinaria o aumentada, es decir, por el tiempo suficiente hasta que una
15. prueba de la masa reaccional se diluya claramente en el agua. Si se prepara el ácido sulfónico y la sulfona por separado, puede probarse conveniente empezar a condensar primero el ácido sulfónico separadamente con formaldehído, no convirtiéndole hasta entonces con la sulfona. Pero, viceversa también, se
20. puede principiar a condensar la sulfona con formaldehído, terminando la transformación seguidamente con el ácido sulfónico, o con su producto de condensación previa - formaldehído.
- Otra forma de ejecución más del procedimiento, consiste en que la condensación puede llevarse a cabo en un medio
25. no sólo ácido, sino también alcalino. Al efecto, se puede condensar, de un modo inmediato, en medio alcalino, ácido difenilsulfónico, oxidiarilsulfona y formaldehído juntamente, pero también se puede efectuar la previa condensación del ácido sulfónico, primero en medio ácido o alcalino, con formaldehído
30. y seguidamente en medio ácido o alcalino, con la sulfona,



974508

- o respectivamente, su producto de condensación previa - formaldehído, preparado en medio ácido o alcalino, efectuando la transformación con adición ulterior de formaldehído. Esta diversidad de posibilidades de variación, resulta particularmente ventajosa, donde se trate de ligar ácidos sulfónicos y sulfonas que acusen grandes diferencias en su aptitud de reaccionar con formaldehído, de un modo que formen productos de condensación solubles en agua, lo cual bajo determinadas circunstancias no se puede lograr por una sola condensación. Cada vez resulta fácil, el establecer a base de unos ensayos previos, cuales son las condiciones de condensación más convenientes en el caso individual para lograr la finalidad anhelada.

- Una vez terminada la condensación, se neutraliza, acidificándose ligeramente con un ácido orgánico, como ácido fórmico, acético, oxálico o láctico. No obstante, se puede obtener la materia curtiente, asimismo, en forma sólida, por concentración mediante evaporación, por separación mediante una sal o un ácido. Caso de interesar productos particularmente pobres en sales, puede partirse de componentes más o menos libres de sales, se puede eliminar, vg., un exceso de medio de sulfonación que proceda de la preparación del ácido sulfónico, en cualquier estado o fase de la preparación, de un modo conocido, vg., mediante tratamiento con cal. En algunos casos resulta ventajoso además, un tratamiento con medios de efecto aclarante, como polvo de cino, polvo de aluminio, ácido oxálico, hidrosulfite sódico, carbón animal, o similares.

- Los productos de condensación solubles en agua así obtenibles, representan materias curtientes de alto valor; suministrando en solución débilmente ácida, cueros de un



174508

blanco puro, extraordinariamente llenos y blandos, de una excelente solidez a la acción de la luz.

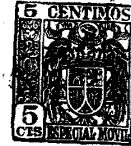
Ya se ha llegado a conocer diferentes procedimientos para la obtención de productos de condensación de acción cur-

5. tiente, a base de ácidos sulfónicos aromáticos, formaldehído y dióxidifenilsulfonas. En estos casos se trata de ácidos sulfónicos de naftalina, de hidrocarburos aromáticos, mononucleares, de fenoles, o respectivamente, éteres fenólicos, así como de naftoles. En comparación con todas estas materias cur-
10. tientes, se distinguen los productos de condensación, preparados según el invento, porque suministran cueros de una llenura y blandura en parte considerablemente más grande, pero especialmente de una solidez a la luz esencialmente más buena.

EJEMPLO 1.

15. 100 partes en peso de difenilo son sulfonadas con 125 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, durante 2 horas, a 105-110°. Se diluye la fusión con agua, introduciendo 150 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona, añadiendo a gotas 60 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando
20. seguidamente, hasta presentarse solubilidad al agua, a 95-100°, lo cual requiere aproximadamente 30-40 minutos. Seguidamente se neutraliza el producto de condensación, acidificándose ligeramente mediante ácido fórmico. Suministra cueros muy llenos, blandos, blancos y sólidos a la acción de la luz.
25. Se obtienen productos con propiedades similares, si se lleva a cabo la condensación anterior, con 100 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona y 50 partes en peso de formaldehído al 30 %, o si se parte de las cantidades correspondientes de o- u p-cloro-difenilo.

30.



174508

EJEMPLO 2

- 100 partes en peso de difenilo son sulfonadas, según se describe en el Ejemplo 1, mezclándolas después de diluir con 32 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando durante 45 minutos a 90-95°. Luego se adicionan 75 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona, así como 15 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando durante 5/4 de hora más a 100-105°. El producto de condensación neutralizado y acidificado con un ácido orgánico, acusa propiedades curtientes enteramente semejantes, como el que se describe en el Ejemplo 1.

En segunda condensación se puede asimismo realizar, con 100 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona y 20 partes en peso de formaldehído al 30 %.

EJEMPLO 3.

15. 100 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona son diluídas en 80 partes en peso de agua y 105 partes en peso de lejía de sosa al 30 %, y calentadas después de adicionadas 45 partes en peso de formaldehído al 30 %, durante 24 horas a 50-55°. Luego se separa cuidadosamente el producto de condensación resinosa por precipitación con ácido clorhídrico, apartándolo y lavándolo con agua. Entonces se lleva el compuesto de 4,4'-dioxi-difenilsulfona-metilol obtenido, en una fusión bruta de ácido difenilsulfónico (obtenida por calentamiento durante dos horas, de 100 partes en peso de difenilo y 125 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico a 105-110°), adiciendo 25 partes en peso de formaldehído al 30 %, y condensando durante 45 minutos a 95-100°. El producto de condensación es neutralizado y acidulado con ácido acético, u otro ácido orgánico. Representa una materia curtiente de gran valer, mediante la cual se pueden obtener cueros blancos, muy

174508 2



llenos y sólidos a la luz.

5. Se logran productos similares con el empleo de cantidades correspondientes de dimetil-dioxidifenilsulfona (producida de modo conocido a base de cresol bruto), en lugar de 4,4'-dioxi-difenilsulfona, igualmente, al substituir el ácido difenilsulfónico por la correspondiente cantidad de un ácido cloro-, dicloro-, metil-, ó dimetil-difenilsulfónico.

EJEMPLO 4.

10. 100 partes en peso de o-oxi-difenilo son sulfonadas con 75 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, durante 2 horas, a 105-110°. La fusión es diluida con 50 partes en peso de agua, agregándose 100 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona, así como 42 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando aproximadamente 35 minutos
15. a 95-100°. El producto de condensación neutralizado y puesto débilmente ácido, suministra cueros de un blanco puro y de una llenura y tacte extraordinariamente buenos.

20. Asimismo se puede partir, en lugar del o-oxi-difenilo, de las cantidades correspondientes de metil- ó cloro-o-oxi-difenilo; igualmente puede llevarse a cabo la condensación arriba detallada, con 75 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona y 38 partes en peso de formaldehído al 30 %.

EJEMPLO 5.

25. 100 partes en peso de o-oxi-difenilo son sulfonadas, como se describe en el Ejemplo 4, y mezcladas después de su dilución con 75 partes en peso de dimetil-dioxidifenilsulfona (preparada a base de cresol bruto) y 40 partes en peso de formaldehído al 30 %, y condensadas durante 20 minutos a 90-95°. Seguidamente se neutraliza como de costumbre, acidificando
30. con un ácido orgánico.

974508



EJEMPLO 6.

5. 100 partes en peso de o-oxidifenilo, son sulfenadas del modo descrito en el Ejemplo 4, diluidas con 50 partes en peso de agua, adicionándose 100 partes en peso de 4,4'-dioxi-difenilsulfona, y poniendo la mezcla bien alcalina al tornasel mediante lejía de sosa. Después de la adición de 41 partes en peso de formaldehido, al 30 %, se hierve bajo reflujo durante 5 horas, aclarando luego con un poco de hidresulfite de sodio, neutralizando con ácido sulfúrico y acidulando con ácido fórmico. El producto de condensación, de un color claro, da cueros blancos, muy llenos y blandos, de destacada solidez a la luz.

Un producto parecido puede prepararse empleando una cantidad correspondiente de ácido 4,4'-dioxi-difenilsulfónico, en lugar de ácido o-oxi-difenilsulfónico.

15. EJEMPLO 7.

20. 100 partes en peso de o-oxi-difenilo son sulfenadas con 75 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, durante 2 horas, a 105-110°. Se diluye la fusión, claramente soluble, con agua, adicionando 110 partes en peso de dimetil-dioxidifenilsulfona (obtenida de cresol brute), y seguidamente lejía de sosa hasta que se presente claramente la reacción alcalina al tornasel, condensando la mezcla con 47 partes en peso de formaldehido al 30 %, por ebullición, durante 5 horas, bajo reflujo. Luego se neutraliza de la manera usual, acidulando con un ácido orgánico.

25. En lugar de dimetil-dioxidifenilsulfona, se puede emplear en la condensación anterior, asimismo, una cantidad correspondiente de metil-dioxidifenilsulfona (producida de ácido fenolsulfónico y o-cresol), o una cantidad correspondiente de dicloro-dioxidifenilsulfona (preparada de ácido
- 30.

974508



o-cloro-fenilsulfónico y o-cloro-fenel).

EJEMPLO 8.

5. Una fusión de ácido o-oxi-difenilsulfónico, preparada conforme al Ejemplo 7, es puesta, después de diluir mediante lejía de sosa, alcalina al ternasol, y hervida después de la adición de 22 partes en peso de formaldehído al 30 %, durante 2 horas, bajo refluje . Seguidamente se añaden 75 partes en peso de 4,4'-di-oxi-difenilsulfona y 20 partes en peso de formaldehído, al 30 %, condensando durante 4 horas más a temperatura de ebullición. Finalmente se neutraliza con ácido sulfúrico y se acidifica con ácido fórmico. El producto de condensación obtenido representa una materia curtiente valiosa, con la cual se pueden producir cueros blancos, llenos, muy sólidos a la luz.

10. La segunda condensación puede asimismo efectuarse, de modo que se emplee en lugar de 4,4'-di-oxi-difenilsulfona, una combinación de metilol obtenible de 75 partes en peso de 4,4'-di-oxi-difenilsulfona (preparada según se describe en el Ejemplo 3), reduciéndose al efecto la cantidad del formaldehído a 6 partes en peso.

EJEMPLO 9.-

15. 100 partes en peso de p-oxi-difenilo son calentadas durante 2 horas, con 125 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, a 105-110°. El ácido p-oxi-difenilsulfónico es diluido con agua, mezclado con 125 partes en peso de 4,4'-di-oxi-difenilsulfona y 70 partes en peso de formaldehído al 30 %, y condensando seguidamente durante 45 minutos a 95-100°. Per neutralización con amoníaco y acidificación mediante ácido acético, se obtiene una excelente materia cur-  
25. tiente, que suministra cueros de un blanco puro, llenos y só-  
30.

174508



lidos a la luz.

Se logran productos similares al emplear cantidades correspondientes de ácido metil-, ó cloro-p-oxidifenil-, ó 4,4'-dióxi-difenilsulfónico; la condensación antes indicada, se puede asimismo efectuar con 100 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona y 60 partes en peso de formaldehído al 30 %.

EJEMPLO 10.-

100 partes en peso de p-oxi-difenile son sulfonadas por calentamiento, durante dos horas, con 125 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico a 110-115°. A esta fusión se adiciona un compuesto de metilol, obtenido de 100 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona y 45 partes en peso de formaldehído al 30 % (preparado como se describe en el Ejemplo 3), así como 27 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando seguidamente durante una hora a 95-100°. Seguidamente se termina la elaboración del modo usual.

EJEMPLO 11.

100 partes en peso de óxido difenilénico son sulfonadas con 125 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, por calentamiento durante dos heras, a 120-125°. Seguidamente se diluye con 75 partes en peso de agua, agregando 100 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona y 35 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando 25 minutos a 95-100°. Seguidamente se neutraliza y se acidula con un ácido orgánico.

Se logra un producto con propiedades similares, a base de 80 partes en peso de 4,4'-dióxi-difenilsulfona y 32 partes en peso de formaldehído.

EJEMPLO 12.

130 partes en peso de ácido difenilsulfónico, puro, anhídrido, son calentadas con 18 partes en peso de fenel, durante



974508

5 horas, a 125-130°, finalmente bajo presión disminuída, para terminar la formación de sulfona. La masa reaccional que consiste de ácido difenilsulfónico y oxifenil-difenilil-sulfona, es diluída con agua y condensada hasta presentarse la solubilidad al agua, con 20 partes en peso de formaldehído al 30 %, a 100°, lo cual requiere alrededor de 45 minutos. A continuación se neutraliza y acidula con ácido acético.

5. En vez de fenol, puede emplearse para la formación de sulfona también una correspondiente cantidad de cresol brute, u o-clorofenol; igualmente en lugar de ácido difenilsulfónico, una cantidad correspondiente de ácido clorodifenilsulfónico.

EJEMPLO 13.

10. 100 partes en peso de o-oxi-difenilo son sulfonadas con 60 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, durante 2 horas, a 110-115°. A continuación se separa, por destilación en el vacío, el agua reaccional que se ha formado, añadiendo seguidamente 20 partes en peso de fenol, y continuando calentando durante 2 horas más a 125-130°. Finalmente se separan, por destilación, para completar la formación de la sulfona, a la misma temperatura el agua y el exceso de fenol, bajo presión disminuída. Se diluye luego la fusión, que consiste de ácido o-oxi-difenilsulfónico y oxifenil-oxidifenilil-sulfona, con agua, añadiendo 25 partes en peso de formaldehído al 30 %, condensando durante 25 minutos a 95-100°, después de lo cual resulta claramente soluble una prueba. El producto es neutralizado y acidificado con ácido fórmico. Suministra cueros muy llenos, blandos y blancos, de buena solidez a la luz.

20.  
25.  
30.

9/4508-2



5. En lugar de fenol puede asimismo emplearse, un cresol, o un clorofenol, si bien por otra parte, se puede substituir igualmente el o-oxi-difenilo por una cantidad correspondiente de p-oxi-difenilo, o dioxi-difenilo, procediendo por lo demás como se describe anteriormente.

EJEMPLO 14.

10. Una mezcla preparada según el Ejemplo 13, de ácido o-oxi-difenilsulfónico y oxifenil-oxidifenilil-sulfona, se pone, después de diluída con agua, marcadamente alcalina al tornasol mediante lejía de sosa, y se condensa por ebullición durante 4 horas con 30 partes en peso de formaldehído, al 30 %. El producto de reacción neutralizado con ácido sulfúrico y acidificado con ácido fórmico, surte el mismo buen efecto curtiente del producto que se describe en el Ejemplo 13, pero  
15. proporciona cueros de una solidez a la luz aún esencialmente más buena.

EJEMPLO 15.

20. 100 partes en peso de o-oxi-difenilo son sulfonadas con 60 partes en peso de monohidrato de ácido sulfúrico, por calentamiento, durante 2 horas a 115-120°, deshidratando en el vacío el ácido sulfónico obtenido. Luego se adicionan otras 25 partes en peso más de o-oxi-difenilo, manteniendo durante 5 horas a 125-130°, finalmente bajo presión disminuída. La mezcla que consiste de ácido o-oxi-difenilsulfónico y dioxi-  
25. -bis-difenilil-sulfona, es mezcla<sup>da</sup> con 25 partes en peso de formaldehído al 30 %, y condensada durante 20 minutos a 95-100°. Finalmente se neutraliza con lejía de sosa, y se acidifica con ácido acético. La materia curtiente así obtenida, se presta para la preparación de cueros muy llenos y blandos.

30.

1 4508



En lugar de o-xi-difenilo se puede partir asimismo, de p-xi-, clero-xi-, ó diexi-difenilo, sulfonando éstos y empleando para la formación de la sulfona o-xi-, p-xi-, clero-xi-, ó diexi-difenilo.

5. EJEMPLO 16.

Una mezcla de ácido oxidifenilsulfónico y diexi-bis-difenilil-sulfona, obtenida del modo descrito en el Ejemplo 15, es diluída con agua, mezclada con lejía de sosa hasta presentarse la reacción alcalina al tornasol, y seguidamente condensada con 25 partes en peso de formaldehído al 30 %, durante cuatro horas y media, a 105°. Luego se neutraliza con ácido sulfúrico y acidula con ácido fórmico. El producto suministra cueros muy llenos y blandos, de una excelente solidez a la luz.

10. Como es natural, queda sobretendido que la protección que se recaba para la invención, no queda limitada a los ejemplos de ejecución práctica indicados en la descripción, pues la protección se extiende a todas aquellas formas equivalentes de ejecución basadas en la solución lograda por el invento.

NOTA

20. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la patente No. 4213, depositada en Suiza el 3 de Agosto de 1945, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

25.

974508 AGO.



5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente, caracterizado esencialmente porque se condensan ácidos sulfónicos de combinaciones de la serie de los difenilos con formaldehído y diarilsulfonas no sulfonadas, que por lo menos contienen un grupo hidroxilo fenólico.

10. 2ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque primero se condensa previamente el ácido sulfónico, o la sulfona, o bien ambas, con formaldehído, no efectuando la transformación con el otro componente reaccional y, dado el caso, con más formaldehído, es decir, con adición ulterior de formaldehído, sino después de éllo.

15. 3ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean como materiales de partida, mezclas de ácidos sulfónicos de compuestos de la serie de los difenilos y diarilsulfonas no sulfonadas, que a lo menos contienen un grupo hidroxilo fenólico, como son obtenibles  
20. per transformación de ácidos sulfónicos de compuestos de la serie de los difenilos con cantidades de oxicompuestos aromáticos, no suficientes para la completa formación de la sulfona.

25. 4ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente, según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque la condensación se efectúa en medio alcalino.

30. 5ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente, caracterizado por el empleo de materias que se han originado por la condensación de ácidos sulfónicos de compuestos de la serie de los difenilos con

174508

2 AG



formaldehido y diarilsulfenas, que a lo menos contiene un grupo hidroxilo fenólico.

6.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de efecto curtiente.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 2 de Agosto de 1946.

J.R. GEIGY A.-G.

p.a.