



193484

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

193484

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS PRODUCTOS DE CONDENSACION DE ACCION CURTIENTE", a favor de la raz^aón social suiza J.R. GEIGY, A.-G., domiciliada en Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente procedimiento tiene por finalidad la preparación de nuevos productos de condensación que presentan propiedades curtientes similares a los curtientes vegetales, suministrando un cuero cargado, de la misma blandura, que no obstante se distingue por su aspecto perfectamente blanco del cuero curtido con curtientes vegetales, presentando además una muy buena solidez a la acción de la luz.

5.

Los curtientes vegetales, por ejemplo los del grupo de los taninos, suministran a consecuencia del poder de combinación bueno del curtiante con la substancia de la piel, cueros de mucho cuerpo, que se distinguen además por su blandura. Como sea que los curtientes vegetales deben su hidrosolubilidad a la presencia de una multiplicidad de grupos hidroxilo en la molécula de curtiante de peso molecular más elevado, suministran soluciones acuosas de una acidez muy baja, de modo que con su empleo

10.

15.

1934 84

19



para la curtición de pieles queda totalmente excluída la lesión del cuero por la acción de ácidos. Por otra parte, ^{nunca} suministran estos extractos curtientes técnicos de procedencia vegetal cueros de un blanco puro, sinó siempre de un pardo más o menos marcado.

5.

Debido a las ventajas reseñadas de los curtientes vegetales, siempre ha sido el anhelo de la industria química producir curtientes sintéticos de propiedades lo más similares posible, que debían producir además cueros blancos de buena solidez a la

10.

luz, que debido a la posibilidad de su empleo para finalidades especiales, resultan más valiosos. Como curtientes sintéticos entran en consideración: compuestos orgánicos hidrosolubles de peso molecular más elevado, que presentan el efecto de precipitar proteínas. Ante todo, son productos de condensación de formal-

15.

dehído resinosos, de compuestos orgánicos fácilmente accesibles, como hidrocarburos aromáticos de condensación más elevada, fenoles, etc., a que se ha tomado recurso para la preparación

20.

de curtientes sintéticos. Pero debido a que estos cuerpos básicos suministran resinas a base de formal (resinas formales) insolubles en el agua, se emplearon sus ácidos sulfónicos, entre otros vg. los productos de condensación - formaldehído de ácido fenol— y -naftalin-sulfónico. Pero el grupo ácido sulfónico, marcadamente ácido, comunica a tales ácidos sulfónicos aromáticos condensados, de peso molecular superior, una acidez

25.

tan enérgica que las soluciones acuosas de los mismos conducen en el tratamiento de pieles, sin medidas de precaución especiales, a perjuicios del cuero a consecuencia de la acción del ácido. Además, resulta solamente reducido el efecto curtiente de los

30.

productos arriba indicados, de manera que actualmente son incorporados en la clase poco valiosa de curtientes auxiliares.

1934 34

19 J



Si bien resultaría posible la preparación sintética de productos de condensación hidrosolubles de acción curtiente que no contengan grupos de ácido sulfónico, partiendo de polifenoles, su elevado precio hace prohibitiva la utilización de los mismos por razones económicas. A consecuencia de éllo, se ha intentado ulteriormente disminuir el número de los grupos de ácido sulfónico en los productos de condensación, por ejemplo, mediante condensación mixta de ácidos naftalin- ó -fenol-sulfónicos con combinaciones orgánicas, preferentemente bifuncionales, no sulfonadas, como urea o dioxidifenilsulfona y formaldehído. Pero una desventaja de estos curtientes sintéticos, utilizables en comparación con los extractos curtientes vegetales de alta calidad, constituye su contenido frecuentemente elevado en materias no curtientes, el cual puede consistir en sales inorgánicas, no separables, que se van presentando en el curso del proceso de preparación, e igualmente en productos secundarios resinosos de acción no curtiente. Esta proporción en materias de acción no curtiente, va enriqueciéndose en las curtidurías en los caldos de curtimiento, produciendo la necesidad de un frecuente cambio o respectivamente una frecuente renovación de nueva composición de mezcla de partida de los caldos curtientes, con todas las pérdidas de tiempo y material relacionadas con éllo. En comparación con ésto, se distinguen los nuevos productos de condensación conforme al invento, por una proporción particularmente elevada en curtientes activos, suministrando por lo tanto, de un modo análogo a los curtientes vegetales, igualmente de solución más diluída, cueros bien cargados, blandos, de valor integral y además blancos y sólidos a la acción de la luz.

Los productos de condensación de acción curtiente, según el invento, son obtenidos por calentamiento de ácidos fenolsulfó-

6



193484

- nicos, eterificados eventualmente en el grupo hidroxilo, los cuales contienen en una posición-orto, o en la posición -para con respecto al grupo hidroxilo fenólico, aún a lo menos un átomo de hidrógeno sustituible, eventualmente en presencia
5. de una cantidad de fenol menor de la que hace falta para la formación de 4,4'-dioxi-difenilsulfona, a temperaturas de más allá de 150° C., bajo presión reducida y condensación posterior de los productos de reacción con formaldehído y urea, o tiourea, o respectivamente con productos de condensación previa a base
10. de - urea, ó tiourea, como dimetilol-urea, ó -tiourea.

- Por una parte es conocido que en la reacción de ácidos fenolsulfónicos a temperaturas de 130-180° C. bajo reducida presión, con cantidades excesivas de fenoles que contienen en posición-orto, ó -para, con respecto al grupo hidroxilo, hidrógeno sustituible, son formadas bajo disociación de agua, dioxidifenilsulfonas; con este procedimiento se trabaja, preferentemente a una temperatura que no rebasa 150° C., y con un múltiple de la cantidad teórica de fenol. Ahora bien, se ha encontrado por otra parte que al reducir la cantidad de fenol
15. a una cantidad menor de la que se requiere teóricamente para la formación de dioxidifenilsulfona según la ecuación
- 20.



- en un buen vacío de manos que 20 mm. de preferencia a 10-12 mm de columna de mercurio, se presenta también disociación progresiva de agua, siempre que se mantenga la masa a una temperatura reaccional que exceda 150° C., es decir, que bajo estas condiciones reaccionales resultan igualmente ácidos fenolsulfónicos condensables entre sí. Cuanto más bajóse determina el vacío,
- 25.
30. tanto más rápido está el curso reaccional, y tanto más claros

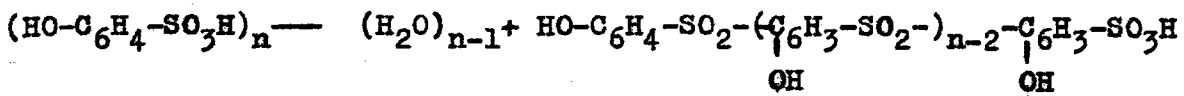
193484



1936

resultan los productos de condensación fenólicos, con arreglo al invento. En dependencia de la temperatura reaccional (que queda limitada hacia arriba por carbonización a aproximadamente 190^o) y de la duración reaccional, conduce la condensación a cuerpos fenólicos cada vez más difícilmente solubles en agua y de un peso molecular cada vez más elevado. Sin garantía para la exactitud de esta teoría puede admitirse que conforme al esquema reaccional

5.



10.

se van formando ácidos polihidroxi-polifenilsulfon-monosulfónicos de peso molecular superior. Estos ácidos monosulfónicos de peso molecular más elevado, contienen por una parte el anhelado enriquecimiento de grupos hidroxilo fenólicos, cuyo caracter ácido, por la otra, es reforzado por el aumento de los grupos sulfonilo negativos, de una manera que queda alcanzada una aumentada capacidad de absorción de los productos de condensación, según el invento, por la substancia de la piel. Ahora bien, si se condensa ulteriormente dichos productos de condensación fenólicos, según el invento, de relativamente difícil solubilidad en el agua en comparación con, vg., ácidos fenolsulfónicos, con formaldehido, o respectivamente con medios que ceden formaldehido, y urea o tiourea, entonces se van formando de una manera sorprendente productos de condensación bien solubles en el agua, de una acción curtiente extraordinariamente buena en solución acuosa ligeramente ácida. Esta buena hidrosolubilidad de los productos de condensación según el invento, no es previsible en vista del hecho que normalmente sólo puede transformarse ácidos fenolsulfónicos, muy fácilmente hidrosolubles, por unión con urea y formaldehido, en produ-

15.

20.

25.

30.

193484



tos de condensación de suficiente hidrosolubilidad para fines de curtición, pero que contrariamente a los curtientes sintéticos, con arreglo al invento, presentan la desventaja de un reducido contenido de substancia activa, surtiendo efecto curtiembre además sólo en solución acuosa de acidez más marcada.

5.

Para la preparación de los productos de condensación fenólicos a emplear conforme al invento, pueden emplearse muy en general, ácidos fenolsulfónicos que en el anillo bencénico contengan en una posición-orto, ó -para, con respecto al grupo hidroxilo fenólico, aún a lo menos un átomo de hidrógeno sustituible. Se

10.

ha probado, no obstante, como particularmente favorable, el empleo del ácido fenolsulfónico mismo. Con resultado menor de éxito, se puede emplear asimismo ácidos o-, m--, ó p-cresol-

15.

monosulfónicos, que pueden emplearse separadamente, o como mezclas técnicas. En el procedimiento conforme al invento, no hace falta aplicar los ácidos fenolsulfónicos en forma pura, sinó al contrario resulta ventajoso someter las masas obtenibles directamente a base de fenoles, o respectivamente mezclas fenólicas técnicas con medios de sulfonación, a la condensación en el

20.

vacío a más allá de 150° (pero por debajo de 200° C). Asimismo se puede sulfonar fenoles eterificados, por ejemplo, anisol y sus homólogos, y someterlos a la condensación en el vacío dentro de los límites de temperatura indicados, los cuales entonces suministran igualmente productos de condensación fenólicos uti-

25.

lizables según el invento. Entre los medios de sulfonación resultan particularmente apropiados los que están aptos para combinar el agua de sulfonación, como oleum de grado elevado, y ácido clorosulfónico. El medio de sulfonación es empleado, preferentemente, en cantidad monomolecular en relación con el fenol, si

30.

bien variaciones menores de esta relación resultan del todo po-

193484



5. sibles, a cuyo efecto un exceso esencial en medio de sulfonación conduce, no obstante, a productos finales de más reducido poder curtiente; un esencial exceso en componente fenólico, a consecuencia de formación de dioxidifenilsulfona, a productos finales de reducida hidrosolubilidad.

10. La condensación de los productos de condensación fenólicos según el invento, con formaldehído, o los medios que ceden formaldehído y urea, o respectivamente, tiourea, tiene lugar convenientemente después de adicionar agua y, eventualmente, después de neutralización parcial, pudiendo adicionarse formaldehído y urea separadamente, en orden cualquiera, o juntamente, en caso dado después de su conversión mediante condensación previa en dimetilolurea, Conviene llevar a cabo la condensación formaldehídica de urea y producto de condensación fenólico, según el invento, a 40-80° C., si bien se puede condensar asimismo, dentro de límites de temperatura, desde temperatura ambiente hasta temperatura de ebullición. La cantidad de formaldehído-urea a aplicar depende del grado de condensación del componente fenólico, pudiendo elegirse para el logro de la necesaria hidrosolubilidad de los productos finales, la cantidad de urea tanto más pequeña cuanto más alto esté el grado de condensación. La cantidad de formaldehído es determinada convenientemente en la relación molar de 2:1 $\frac{1}{2}$ con respecto a la cantidad de urea, aunque no esté limitada rigurosamente a esta proporción.

15. Después de la condensación de los productos de condensación fenólicos según el invento, con formaldehído y urea, o respectivamente tiourea, son neutralizados los productos obtenidos, con álcali, siendo seguidamente acidulados ligeramente con ácidos orgánicos. En esta forma representan los productos de condensación, según el invento, curtientes sintéticos de

20.

25.

30.

193484

19



elevada intensidad curtiente, que suministran ya en reducida cantidad un cuero blanco, blando, cargado y bien sólido a la acción de la luz.

5. Los siguientes Ejemplos dilucidan el invento, sin limitarlo. Las partes son partes en peso, y las temperaturas centígrados. Las partes en peso están respecto de partes en volumen en la misma proporción que un kilogramo al litro.

EJEMPLO 1.

10. 500 partes de fenol son fundidas y mezcladas a 70° paulatinamente con 440 partes de oleum al 66%. Después de haberse sulfonado una hora bajo agitación a 100°, es calentado el ácido fenolsulfónico que se ha formado, paulatinamente, en el vacío de aproximadamente 11 mm de Hg a 155-160°, de modo que se sobredestila solamente poco fenol (aproximadamente 40 partes), manteniéndose el tiempo suficiente a esta temperatura hasta que un gramo del producto de condensación **neutraliza** 3,5-3,7 cm³ de lejía de sosa l-n contra rojo congo. Un gramo del ácido fenolsulfónico originario gasta 5,2-5,4 cm³ de lejía de sosa l-n del mismo indicador. La condensación queda terminada a la temperatura indicada después de aproximadamente 12 horas. Rendimiento: 820 - 840 partes.

20. 100 partes del producto de condensación anterior son mezcladas con 20 partes de agua y cuidadosamente fundidas, siendo mezcladas a 40° con una solución de 9 partes de urea en 30 partes de formaldehído al 30 %. La condensación es llevada a cabo tanto tiempo (aproximadamente 6 horas) a 50-60° hasta que una prueba resulta claramente soluble en agua y no se vuelve a enturbiar estando en reposo. El curtiente obtenido es seguidamente neutralizado contra rojo congo, o con 24 partes de un 25 % en peso de amoníaco, o con 40 partes de lejía de sosa al
- 25.
- 30.

193484 19



30 %, siendo acidulado con 5 partes de ácido fórmico al 85 %.

5. La cantidad de formaldehído-urea aplicada puede ampliamente variarse, es decir, de 3 partes de urea y 10 partes de formaldehído al 30 %, hasta 12 partes de urea y 40 partes de formaldehído al 30 %. Las proporciones cuantitativas más favorables quedan entre 6 partes de urea y 20 partes de formaldehído al 30 %, o respectivamente, 9 partes de urea y 30 partes de formaldehído al 30 %.

10. Los productos de condensación obtenidos de este modo, se distinguen por su elevado contenido en materia curtiente, no conteniendo prácticamente ningunas materias no curtientes inorgánicas.

15. El curtido con estos productos es llevado a cabo del modo normal. Las pieles verdes, después del mordentado, son mezcladas en el tonel con un 150 % de agua, adicionándose paulatinamente la materia curtiente. La curtición queda terminada al cabo de 36 horas; los cueros son bien lavados con agua, engrasados y aprestados normalmente. Con cantidades de curtientes relativamente pequeñas, vg. un 10 % del curtiente seco sobre el peso de las pieles verdes, ya se obtiene un cuero bueno, blando, muy blanco de eminente solidez a la luz.

EJEMPLO 2.-

25. 100 partes del producto de condensación preparado según el Ejemplo 1, a base de ácido fenolsulfónico, son diluídas con 20 partes de agua, y condensadas, después de la adición de 11 partes de tiourea y 30 partes de formaldehído al 30 %, tanto tiempo a 50-60°, hasta que el producto reaccional, disuelto en agua, ya no se enturbia al estar en reposo, lo cual sucede al cabo de aproximadamente 6 horas. Seguidamente la solución es neutralizada con lejía de sosa contra rojo congo y acidulada con

30.

193484



6 partes de ácido acético al 80 %. El curtiente obtenido de este modo presenta propiedades similares a las del producto de condensación obtenido conforme al Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

5. 324 partes de anisol son sulfonadas durante una hora a 100-105° con 300 partes de monohidrato. Un gramo de este ácido sulfónico neutraliza 5,5 cm³ de l-n NaOH con rojo congo como indicador. La masa de sulfonación es seguidamente calentada paulatinamente bajo agitación en el vacío (aproximadamente 11 mm) a 170° y condensada a esta temperatura durante el tiempo suficiente hasta que un gramo del producto de condensación gasta 3,8 cm³ de l-n NaOH contra rojo congo, lo cual sucede después de más o menos 14 horas. Rendimiento aproximadamente 540 partes.

10. 100 partes de este ácido anisolsulfónico condensado son agitadas una vez mezcladas con 20 partes de agua y adicionadas 7 partes de urea y 20 partes de formaldehído al 30 %, durante el tiempo suficiente a 70-80°, hasta que el producto de condensación queda bien hidrosoluble y ya no se enturbia al estar en reposo. El curtiente obtenido es terminado de elaborar conforme al Ejemplo 1.
15. 20.

25. Mientras que los productos de condensación a base de ácido anisolsulfónico no condensado y urea-formaldehído no presentan efecto curtiente digno de mencionar, puede ser preparado a base de curtientes obtenidos con arreglo al presente procedimiento, un cuero blanco y blando.

EJEMPLO 4.

30. 500 partes de cresol bruto, conteniendo un 40 % de m-cresol, son sulfonadas con 550 partes de monohidrato durante una hora a 100-105°, y calentadas paulatinamente en el vacío a 155°. Se agita a esta temperatura tanto tiempo (más o menos

193484



durante 8 horas) en un vacío de 11 mm Hg, hasta que un gramo del producto de condensación neutraliza 5,0 cm³ de l-n NaOH contra rojo congo. (Título inicial para un gramo de ácido cresol-bruto-sulfónico: 6,4 cm³ de l-n NaOH). Rendimiento aproximadamente 870 partes.

5.

100 partes del producto de condensación obtenido, son fundidas con precaución con 12 partes de agua y 35 partes de lejía de sosa al 30 %, y condensadas después de la adición de una disolución de 9 partes de urea en 30 partes de formaldehído al 30 % a 50-60°, y terminadas de elaborar con arreglo al Ejemplo 2 después de haber quedado bien soluble en el agua el producto de condensación.

10.

EJEMPLO 5.

300 partes de o-cresol son mezcladas a 70° paulatinamente con 300 partes de monohidrato y sulfonadas una hora a 100-105°. Un gramo de este ácido sulfónico presenta un título de 5,6 cm³ de l-n NaOH contra rojo congo. El ácido o-cresolsulfónico es condensado lo mismo que el ácido cresol-bruto-sulfónico durante alrededor de 8-9 horas hasta que un gramo del ácido sulfónico condensado neutraliza 4,5 cm³ de l-n NaOH contra rojo congo.

15.

20.

100 partes del producto de condensación son disueltas en 20 partes de agua, y condensadas después de la adición de 6 partes de urea y 20 partes de formaldehído al 30 %, a 50-60°, hasta que una prueba disuelta en agua ya no se enturbia al estar en reposo. Seguidamente se neutraliza el curtiente obtenido con lejía de sosa al 30 %, contra rojo congo y se acidula con 5 partes de ácido fórmico al 85 %.

25.

Se obtienen curtientes similares, si se utiliza en vez de o-cresol, m- ó p-cresol.

30.

La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser

193484



llevada a la práctica en otras formas de ejecución que las indicadas a título de ejemplos, empleando los medios y maquinaria más adecuados, por quedar todo éllo comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

NOTA

5. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que esta solicitud se acoge a los derechos de prioridad dimanantes de la patente N^o 46.061, depositada en Suiza en fecha 20 de Junio de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:
10. 1^a.- Procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación de acción curtiente, caracterizado esencialmente por el hecho de calentar ácidos fenolsulfónicos, eventualmente eterificados, que contienen en posición-orto, ó -para, con respecto al grupo hidroxilo fenólico, eventualmente eterificado, a lo menos 1 átomo de hidrógeno sustituible, en el vacío, a una temperatura que rebasa 150^o, condensando en seguida ulteriormente los productos de condensación obtenidos en medio ácido con urea, o tiourea, y formaldehido, o respectivamente sustancias que cedan formaldehido.
15. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado esencialmente por el hecho de emplear masas de sulfonación brutas a base de fenoles, eventualmente, eterificados en el grupo hidroxilo fenólico.
20. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado esencialmente por el hecho de emplear ácido fenol-
- 25.



193484

19

sulfónico.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado esencialmente por la adición de agua antes de la condensación con urea y formaldehído.

5. 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a-4^a, caracterizado esencialmente por neutralización parcial de los ácidos, antes de la condensación con urea y formaldehído.

6^a.- Procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación de acción curtiente.

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

Madrid, a 19 de Junio de 1950.

J.R. GEIGY, A.-G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P