

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

PATENTE
DE
INVENCIÓN

12 6
5 CENTIMOS
6 CTS ESPECIAL MOVIL

201892

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE CONDEN-
SACION HIDROSOLUBLES, DE ACCION CURTIENTE" por de la
firma suiza, J.R. GEIGY.- A.G., de Basilea (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la solicitud de patente española, nº 193.484, se describe un procedimiento para la preparación de nuevos productos de condensación de acción curtiente, los cuales se distinguen por valiosas propiedades de los cueros obtenibles a base de los mismos. Según el mismo, se transforma por condensación ácidos fenolsulfónicos que contienen en posición orto, o para, con respecto al grupo hidroxilo fenólico, a lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible, en el vacío, a una temperatura de 150-190°C., bajo salida de agua, en ácidos polioxipolifenil-sulfon-sulfónicos de peso molecular, más o menos superior, de la fórmula general $\left[\text{Ph}-(\text{SO}_2-\text{Ph})_n \right] \text{SO}_3\text{H}$, en la cual significan

Ph un radical oxifenilo, eventualmente eterificado, y
n un número entero. Estos ácidos polioxipolifenilsulfon-sulfónicos son relativamente poco hidrosolubles y no presen-

201892



tan propiedades curtientes; tampoco son obtenidas materias curtientes por condensación ulterior con formaldehído, que satisfacen exigencias prácticas. En cambio, pueden ser convertidos con urea y formaldehído, por condensación en materias curtientes muy eficaces, sorprendentemente bien hidrosolubles.

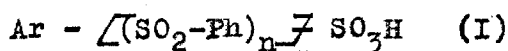
- Ahora bien, al continuar trabajando este objeto se ha encontrado que se obtiene, no solamente estos productos de condensación, sino también, en general, los que son obtenidos por condensación de ácidos fenol-sulfónicos con, por lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición orto, o para, con respecto al grupo hidroxilo, con ácidos sulfónicos exentos de grupos hidroxilo, de la serie de los benzoles y naftalinas, en el vacío, a 150-190°. Resulta sorprendente que se logra la preparación de tales ácidos oxipoliarilsulfon-sulfónicos mixtos, ya que los ácidos sulfónicos exentos de grupos hidroxilo de la serie de los benzoles y de las naftalinas, por sí solos, no están aptos, bajo las condiciones reaccionales que prevalencen, para una policondensación bajo salida de agua y formación de grupos sulfonilo. En la mencionada condensación, como es natural, deben utilizarse estos ácidos sulfónicos aromáticos de la serie de los benzoles y de las naftalinas, en cantidad, a lo sumo equimolecular con respecto al ácido fenolsulfónico, si bien conviene emplear menos. Se ha mostrado que se puede emplear, por ejemplo, los ácidos metilbenzol-, los -halogenobenzol-, y los -naftalin-sulfónicos: los ácidos orto-, y -para-toluolsulfónicos, los ácidos o-, m-, o p-xilolsulfónicos, el ácido p-clorobenzolsulfónico, el ácido naftalin-1-, o de preferencia, -2-sulfónico, o respectivamente, las mezclas técnicas de los mismos. De esta ma

201892



nera se obtienen mezclas de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos. Estos ácidos sulfónicos son, igualmente, relativamente poco hidrosolubles, y no presentan propiedades curtientes.

5. Ahora bien, se ha encontrado, además -y esto forma una parte esencial del presente invento- que se puede transformar por condensación, los ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos de ambas categorías, descritos al principio, a los cuales, como se supone, corresponde la fórmula



10. en la cual significan

Ar un radical aromático de la serie de los benzoles y de las naftalinas, particularmente, asimismo un radical oxifenilo, o -naftilo,

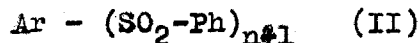
Ph un radical oxifenilo, que puede contener aún sustituyentes, por ejemplo, grupos metilo, o átomos de halógeno, y

15.

n un número entero,

en el vacío a una temperatura que rebasa 140° C., con fenoles que deben contener en posición-orto, o -para, con respecto al grupo hidroxilo fenólico, un átomo de hidrógeno sustituible, pudiendo contener halógeno y grupos metilo como sustituyentes, bajo salida de agua y formación de un puente sulfónico ulterior, en oxi-poliaril-sulfonas de la fórmula probable,

20.



25. en la cual Ar, Ph, y n tienen el significado arriba indicado. Pueden utilizarse, por ejemplo, fenol, o-, m-, y p-cresol, o- y p-clorofenol, o mezclas de estos fenoles. El límite superior de la temperatura reaccional es determinado por la aparición de decoloraciones a temperatura excesivamente alta.

30.

201892



Se ha mostrado que, en general, no debe rebasarse la temperatura de 190°C ., siempre que han de obtenerse productos de condensación claros; favorable es una temperatura de 160 - 180°C . Las polisulfonas, obtenibles según el método descrito,

5. resultan difícilmente solubles en agua y no tienen propiedades curtientes. Por separación química y física ha sido posible aislar de la mezcla técnica eslabones con 2 a 5 grupos sulfónicos; muy probablemente aún está presente una cantidad menor de compuestos de peso molecular aún más elevado. La condensación transcurre muy bien con rendimientos que rebasan el 90 por ciento de la teoría. La posibilidad de la introducción de radicales de fenol bajo desarrollo de puentes de sulfona en los ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos, utilizables conforme al invento, resulta sorprendente ante el hecho de que hasta el presente no se ha logrado, por ejemplo, preparar naftil-oxifenil-sulfonas a base de ácidos naftalínmono sulfónicos y fenol bajo las condiciones reaccionales descritas. Bajo destilación de naftalina de la mezcla reaccional siempre se obtenían solamente dioxidifenilsulfonas.
- 10.
- 15.
20. Ahora bien, el objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de productos de condensación hidrosolubles, de acción curtiente, bajo empleo de los componentes arriba descritos. Es caracterizado porque se hace reaccionar con una mezcla de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos que por radical fenilo contienen, a lo sumo, un grupo oxi enlazado en el núcleo, y que son preparados a base de ácidos fenolsulfónicos, por, lo menos, con un átomo de hidrógeno en posición-o, o respectivamente, -p, sustituible por calentamiento con, a lo sumo, la cantidad equimolecular de ácidos sulfónicos de la serie de los bencoles y de las nafta
- 25.
- 30.



12

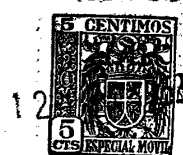
201892

- linas, por los cuales se entienden, asimismo, ácidos fenol sulfónicos, y que pueden contener como substituyentes todavía, grupos halógeno y/o -metilo, a cuyo efecto tiene lugar el calentamiento en el vacío a temperaturas que rebasan 150° C., y oxi-poliaril-sulfonas que son obtenidas a base de los ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos según la definición antes indicada, por calentamiento con la cantidad calculada sobre grupos ácido-sulfónicos existentes, de un fenol, con a lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, respectivamente, -p, con respecto al grupo hidroxilo, a cuyo efecto tiene lugar el calentamiento bajo condiciones iguales a las que han sido definidas arriba, formaldehído o compuestos que ceden formaldehído, en medio alcalino acuoso a temperatura aumentada, y que se trata posteriormente, en caso de necesidad los productos de condensación obtenidos, para el aumento de la solubilidad, con sales solubles del ácido sulfuroso.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los nuevos productos de condensación suministran cueros perfectamente blancos, muy sólidos a la acción de la luz, de una pastosidad aún más buena que los productos de condensación obtenibles con arreglo al procedimiento mencionado al principio. Materias curtientes muy buenas y, particularmente, consideradas desde el punto de vista económico, interesantísimas, constituyen aquellos productos de condensación según el invento, en los cuales Ar de las fórmulas I y II significa un radical naftilo, mientras que los con el significado de Ar como radical oxifenilo, representan las materias curtientes más eficaces y, por lo tanto, técnicamente más valiosas, según el invento.
- 20.
- 25.

30. En el procedimiento según el invento, no hace falta

201892



- partir de materiales de partida exactamente definidos; antes bien, son utilizadas con ventaja las mezclas técnicas que se van presentando directamente. Tampoco resulta necesario preparar los ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos y las oxi-
5. -poliaril-sulfonas en separadas fases operatorias. Una modalidad de ejecución, técnicamente sencillísima y, por lo tanto preferida, consiste más bien en el hecho de que se calienta ácidos fenolsulfónicos, o respectivamente, la mezcla de ácidos fenolsulfónicos, con la cantidad a lo sumo equivalente,
10. si bien, de preferencia, menor, de otro ácido sulfónico aromático, utilizable según el invento, en el vacío a 150-190°C., de preferencia, a 160-180°C., durante unas cuantas horas, por ejemplo, 8 a 10 horas, después de lo cual se determinan los grupos ácido-sulfónicos aun existentes en el producto de
15. condensación, por ejemplo, de modo electrométrico, adicionando, seguidamente, una cantidad sólo parcialmente correspondiente a los grupos ácido-sulfónicos presentes, de un fenol utilizable según el invento, y llevando a cabo la condensación ulterior a oxi-poliaril-sulfonas en la masa reaccional en el
20. vacío a 150-190°C., de preferencia, a 160-180°C. La mezcla técnica, de este modo obtenida directamente, de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos y de oxi-poliaril-sulfonas, es seguidamente convertida en solución alcalina, acuosa, ventajosamente con un pH de 7,5 a 9 y en solución lo más concentrada posible, con formaldehído o compuestos que ceden formaldehído, por calentamiento, por ejemplo, en el reflujo a 100-105°C. por condensación en los productos finales hidrosolubles según el invento.
- 25.

30. En los nuevos productos de condensación de efecto curtierte, que representan mezclas de peso molecular superior, no

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

2 0 1 8 9 2



5. ha podido comprobarse relación alguna entre el efecto cur-
tiente y la proporción del promedio estadístico de los gru-
pos ácido-sulfónicos existentes con el azufre total. En cam-
bio, se presenta una dependencia de la hidrosolubilidad del
producto final del grado de sulfonación, en tanto que se ob-
tienen directamente, materias curtientes según el invento,
bien solubles en agua, si en la forma de ejecución preferida
del procedimiento, son ulteriormente condensados con fenoles,
un 25 a 50 por ciento de los grupos ácido-sulfónicos que toda-
10. vía existen después de la primera fase de condensación. Si,
por otra parte, resulta en la mezcla, que llega a la conden-
sación con formaldehído, de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfó-
nicos y de oxi-poliaril-sulfonas, preponderante el componen-
te citado en último lugar, es decir, si por ejemplo, en la
15. forma de ejecución preferida del procedimiento según el inven-
to, se condensa ulteriormente un 50 a 80 por ciento, o inclu-
so más, de los grupos ácido-sulfónicos aún existentes después
de la primera condensación en el vacío, son ulteriormente con-
densados con fenoles, entonces se pueden originar productos
20. finales, cuya hidrosolubilidad resulta demasiado reducida pa-
ra la práctica. Tales productos de condensación según el in-
vento, demasiado poco hidrosolubles, pueden transponerse fá-
cilmente por un tratamiento posterior con sales hidrosolubles
del ácido sulfuroso, que puede ser llevado a cabo en solución,
25. o respectivamente, suspensión acuosa, en el calor con pre-
sión ordinaria o aumentada, sin pérdida de las propiedades
curtientes, en productos suficientemente solubles. Al efecto
hay que subrayarse que en contraposición a producidos
conocidos, no pueden llevarse a cabo simultáneamente la con-
30. densación con formaldehído y el tratamiento con sales del áci-

2 0 1 8 9 2 ¹²



do sulfuroso.

5. Los nuevos productos de condensación resultan las más veces intensamente sensibles al electrolito, razón por la cual son ventajosamente precipitados de sus soluciones acuosas por acidificación con ácido mineral, liberados de las sales incorporadas en su mezcla por separación de las resinas precipitadas, otra vez disueltos en agua, y graduados con ácidos orgánicos al pH de uso.

10. Los nuevos productos de condensación pueden servir, no solamente como materias curtientes sintéticas, sino, así mismo, como medios auxiliares para la industria textil, o como componentes para la preparación de medios auxiliares textiles.

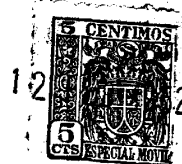
15. Los siguientes ejemplos ilustran el invento sin limitarlo. Las partes en tanto no se observa otra cosa, han de entenderse como partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

20. 500 partes de fenol fundido son mezcladas a 60-70° paulatinamente con 440 partes de Oleum (ácido sulfúrico fumante) al 66 por ciento, y seguidamente sulfonadas durante una hora a 100°. El ácido fenolsulfónico formado, seguidamente es calentado paulatinamente en el vacío de aproximadamente 11-13 mm/hg a 160-165°, de modo que se separa solamente poco fenol por destilación, y mantenidas a esta temperatura hasta que un gramo del producto de condensación neutraliza 3,5 -3,7 cm³ de lejía de soaa l-n contra el rojo al congo. El producto de condensación de este modo formado es mezclado con 90-100 partes de fenol, y después de que el fenol ha quedado mezclado a fondo, es puesta la masa reaccional paulatinamente bajo vacío y

25.

30.



201892

calentada en el vacío a 165° , hasta que un gramo del producto de condensación neutraliza aún solamente $2,7 - 2,5 \text{ cm}^3$ de lejía de sosa l-n contra el rojo al congo.

Rendimiento = aproximadamente 900-940 partes.

5. 100 partes del producto de condensación obtenido son fundidas, cuidadosamente, con aproximadamente 41 partes de lejía de sosa al 40 por ciento y mezcladas con 20-22 partes de formaldehído al 37 por ciento y mezcladas con 20-22 partes de formaldehído al 37 por ciento, y condensadas tanto tiempo (alrededor de 6 horas) a $100-105^{\circ}$, hasta que una prueba, diluida con poca agua, queda clara al acidificar con ácido sulfúrico diluido. La masa reaccional es, seguidamente, diluida con 30 partes de agua, la materia curtiente que se ha formado es precipitada con ácido sulfúrico al 40 por ciento y sal de Glauber, y la resina segregada es bien exprimida. La resina pobre en sal, neutra al congo, es disuelta en poca agua y acidificada con 8 partes de ácido acético al 80 por ciento.
- 10.
- 15.

Esta materia curtiente resulta eminentemente apropiada para la preparación de cueros blancos.

20.

EJEMPLO 2.

- El producto de condensación, preparado según el Ejemplo 1, a base de 500 partes de fenol, del título $3,5 - 3,7$, es transpuesto en el vacío a, aproximadamente, 150° con 100-130 partes de cresol bruto DAB IV. La transposición se lleva a cabo tanto tiempo a 150° , hasta que un gramo del producto de condensación aún solamente neutraliza $2,2 - 2,5 \text{ cm}^3$ de lejía de sosa l-n contra el rojo al congo.
- 25.

Rendimiento: 920 -960 partes.

- 100 partes de este producto de condensación son fundidas, cuidadosamente, con 40 partes de lejía de sosa al 40 por
- 30.



201892

ciento, y durante seis horas condensadas con 20-22 partes de formaldehido al 37 por ciento, a 100-105°. Una prueba, diluida con agua, ha de quedar clara después de la acidificación con ácido sulfúrico diluido. La masa reaccional es seguidamente acabada de elaborar del modo semejante como se describe en el Ejemplo 1. Se obtiene un producto con propiedades similares, como el producto descrito en el Ejemplo 1.

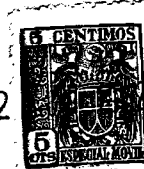
En lugar de cresol bruto, pueden ser utilizados, asimismo, o los diferentes cresoles, u otros fenoles substituidos que presentan todavía, a lo menos, un átomo de hidrógeno substituíble en posición-para u -orto con respecto al grupo hidróxilo fenólico, como por ejemplo, o-cloro-fenol, para la transposición arriba descrita.

EJEMPLO 3.

El producto de condensación, obtenido según el Ejemplo 1, a base de 500 partes de fenol, del título 3,5 - 3,7, es transpuesto con 200-220 partes de fenol de modo similar como en el Ejemplo 1, a 165-170°. Después de la transposición sólo hacen falta 1,6 - 1,7 cm³ de lejía de sosa 1-n para neutralizar 1 gramo del producto de condensación contra el rojo al congo.

Rendimiento: aproximadamente 1000 partes.

100 partes del producto de condensación obtenido son fundidas cuidadosamente con 34 partes de lejía de sosa al 40 por ciento y calentadas con 23-24 partes de formaldehido al 37 por ciento durante 4 1/2 horas a 100-105°. Después de este lapso son adicionadas 25 partes de solución de bisulfito sódico al 25 por ciento, calentando 6 horas más a 100-105°. Una prueba, diluida con agua y acidificada con ácido sulfúrico diluido, entonces ha de quedar clara. El producto formado es



201892

12

diluido con 30 partes de agua y precipitado con ácido sulfúrico diluido y sulfato sódico, la resina segregada es bien exprimida, con la finalidad de liberar la resina de las sales con las que viene mezclada. La resina pobre en sal y neutra al congo es secada, molida y mezclada con 5 partes de ácido oxálico.

5.

La transposición con bisulfito sódico puede llevarse a cabo también con ventaja bajo presión a 150°, en cuya operación tiene lugar el acabado de la elaboración de modo similar como está descrito arriba.

10.

El cuero preparado con este producto, se distingue particularmente por su pastosidad, blandura y solidez a la acción de la luz.

15.

En vez del fenol pueden utilizarse, cresol bruto, los diferentes cresoles u otros fenoles substituidos que aún contienen en posición-para u -orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico un átomo de hidrógeno transponible, a cuyo efecto es mantenida más baja, o más alta, la temperatura de transposición, según la componente que llega a aplicación.

20.

EJEMPLO 4.

300 partes de naftalina fundida son mezcladas paulatinamente con 264 partes de Oleum (ácido sulfúrico fumante), al 66 por ciento y sulfonadas durante 4 horas a 135°. Después de este lapso es enfriada la masa de sulfonación a 90°, siendo mezclada, primero, con 300 partes de fenol, y, a continuación, paulatinamente, con 264 partes de Oleum al 66 por ciento, agitando luego ulteriormente una hora a 100-105°. La mezcla de ácido sulfónico que se ha formado, entonces, es calentada paulatinamente en el vacío de aproximadamente

25.

30.

11-13 mm/Hg a 165° y condensada tanto tiempo (aproximadamente

2 0 1 8 9 2



20 horas) a esta temperatura, hasta que un gramo de la masa reaccional neutraliza 3,5 - 3,7 cm³ de lejía de sosa l-n contra el rojo al congo. La masa de condensación, seguidamente, es bien mezclada con 100-120 partes de fenol, llevándose a cabo la transposición ulterior en el vacío a 165°, tanto tiempo, hasta que un gramo del producto de condensación neutraliza 2,5 - 2,7 cm³ de lejía de sosa l-n contra el rojo al congo.

Rendimiento: aproximadamente 1050 partes.

16. 100 partes del producto de condensación anterior son fundidas, cuidadosamente, con más o menos 40 partes de lejía de sosa al 40 por ciento, y condensadas con 18 partes de formaldehído al 37 por ciento, tanto tiempo (alrededor de 7 horas) a 100-105° bajo reflujo, hasta que una prueba disuelta en poca agua, y acidificada con ácido sulfúrico diluido, queda clara. Después de la condensación es acabada de elaborar la materia curtiente obtenida, del mismo modo como está descrito en el Ejemplo 1.

20. En lugar de la naftalina puede utilizarse, asimismo, toluol. Además, pueden emplearse para la transposición del producto de condensación, formado del título 3,5 - 3,7, en vez del fenol, cresol bruto, u otros fenoles que en posición-para u -orto con respecto al grupo hidroxilo fenólico contienen aún, a lo menos, un átomo de hidrógeno apto para la reacción.

EJEMPLO 5.

30. 35 partes de una naftil-oxi-polifenil-sulfona -obtenida del modo descrito en el Ejemplo 4, por calentamiento de cantidades equivalentes de ácido naftalín- y fenolsulfónicos, en el vacío a 165°, hasta que 1 gramo del producto de condensa-

2 0 1 8 9 2



12 52

ción neutraliza aproximadamente 3,5 cm³ de lejía de sosa l-n contra el rojo al congo y transposición posterior de los grupos sulfo aún libres con fenol en el vacío a 180° hasta que ya no tiene ninguna disminución de acidez, siendo la polisulfona

5. obtenida, seguidamente, liberada por lavado de ácidos y secada- y 65 partes de un ácido oxi-polifenil-sulfon-sulfónico, obtenido por calentamiento de ácido fenolsulfónico, como se describe en el Ejemplo 1, hasta un título de 3,5 son juntamente fundidas con precaución, con aproximadamente 40 partes de
10. lejía de sosa al 40 por ciento, y condensadas con 22 partes de formaldehído al 37 por ciento, y condensadas con 22 partes de formaldehído al 37 por ciento, tanto tiempo (más o menos 7 horas) a 100-105°, hasta que una prueba disuelta en poca agua, queda clara al acidificar con ácido sulfúrico diluído. El producto obtenido, seguidamente, es terminado de elaborar como se describe en el Ejemplo, 1, presentando propiedades similares como el producto descrito en este ejemplo.

- Si se aumenta en el ejemplo anterior la porción de sulfona de modo que el producto de condensación, después de
20. la condensación de formaldehído, ya no resulta suficientemente hidrosoluble, entonces puede mejorarse marcadamente la solubilidad como se describe en el Ejemplo 3, por un tratamiento posterior con bisulfito.

EJEMPLO 6.

25. Las pieles depiladas, preparadas del modo usual, son curtidas después de su mordentado en la cuba o bombo con 150-200 partes de agua y bajo adición por porciones de la materia curtiente del Ejemplo 1. Al cabo de aproximadamente 48 horas queda terminada la curtición. Los cueros son aclarados, engrasados y aprestados de modo normal. De esta manera se obtienen
- 30.

2 0 1 8 9 2



cueros pastosos, blancos y sólidos a la luz.

5. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que las indicadas a título de ejemplo, empleando los medios, temperaturas, tiempos y proporciones más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 64.780, de fecha 13 de febrero de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación hidrosolubles, de acción curtierte, caracterizado porque se hace reaccionar con una mezcla de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos que contienen, por radical fenilo, a lo sumo, un grupo oxi enlazada al núcleo y que son obtenidos a base de ácidos fenolsulfónicos con, a lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, o
20. respectivamente, -p, por calentamiento con, a lo sumo, la cantidad equimolecular de ácidos sulfónicos de las series de los benzoles y de las naftalinas, por lo cual se entienden, asimismo, ácidos fenol-sulfónicos y que pueden contener como sustituyentes aun grupos de halógeno y/o -metilo, a cuyo efecto el
25. calentamiento tiene lugar en el vacío a temperaturas que rebaja



201892

san 150°, y

oxi-poliaril-sulfonas que son obtenidas a base de los ácidos oxi-poliaril-sulfón-sulfónicos según la definición anterior, por calentamiento con la cantidad, calculada sobre grupos

5. ácido-sulfónicos existentes, de un fenol con, por lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, o respectivamente, -p con respecto al grupo hidroxilo, a cuyo efecto el calentamiento se efectúa bajo las mismas condiciones como se ha definido arriba,

10. formaldehido, o compuestos que ceden formaldehido, en medio alcalino acuoso a temperatura aumentada, y que se trata posteriormente los productos de condensación obtenidos, en caso de necesidad, para el aumento de la solubilidad, con sales solubles del ácido sulfuroso.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como ácido sulfónico de la serie de los benzoles, o de las naftalinas, un ácido fenolsulfónico

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como ácido sulfónico de la serie de los benzoles, o de las naftalinas, un ácido naftalinsulfónico.

20.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la finalidad de la formación de sulfona, se calienta a una temperatura de 150-190°.

25.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los productos de condensación son tratados posteriormente, bajo presión, con sales del ácido sulfuroso.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se lleva a reacción con ácidos oxi-poliaril-

30.

-sulfon-sulfónicos que por radical fenilo contienen, a lo sumo

201892



5. un grupo oxi en enlace nuclear, y que son obtenidos a base de ácidos fenolsulfónicos con, por lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, respectivamente, -p, por calentamiento con, a lo sumo, la cantidad equimolecular de ácidos sulfónicos de la serie de los benzoles y de las naftalinas, por lo cual son entendidos, asimismo, ácidos fenolsulfónicos, y que pueden contener como substituyentes aún, grupos halógeno y/o -metilo, a cuyo efecto el calentamiento tiene lugar en el vacío a temperaturas que rebasan 150° en el vacío a 150-190° fenoles con, por lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, o -p con respecto al grupo hidroxilo fenólico, en tales cantidades que los grupos ácido-sulfónicos existentes son cerrados parcialmente bajo formación de oxifenilsulfona, después de lo cual la mezcla obtenida de ácidos oxi-poliaril-sulfon-sulfónicos y de oxi-poliaril-sulfonas, es sometida en medio alcalino acuoso a temperatura aumentada a la condensación con formaldehído, o compuestos que ceden formaldehído, y que los productos de condensación obtenidos, son tratados posteriormente, en caso eventual, con sales solubles del ácido sulfuroso.
- 10.
- 15.
- 20.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se llevan fenoles con, a lo menos, un átomo de hidrógeno sustituible en posición-o, o -p, con respecto al grupo hidroxilo fenólicos, en tales cantidades a reacción que un 30 al 50 por ciento de los grupos ácido-sulfónicos existentes, son cerrados bajo formación de oxifenilsulfona.

25.

8ª.- Procedimiento para la preparación de productos de condensación hidrosolubles, de acción curtiente.

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

30.

JAIMES, a 12 de febrero de 1952.-

n. n.