

Case PL-35



SECCION QUIMICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C 07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

372274

P A T E N T E
D E

I N T R O D U C C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR FENOLES SULFONADOS Y SULFONAS AROMATICAS", a favor de la firma francesa PROGIL S.A., residente en PARIS (8e) (Francia), 77, Rue de Miromesnil.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un tratamiento de fenoles sulfonados y de sus derivados, principalmente sulfonas aromáticas. Atañe más particularmente a la condensación de dichos compuestos con aldehidos y sulfitos y/o sulfitos, con el fin de preparar productos solubles en agua. El invento atañe asimismo a las aplicaciones de los fenoles resultantes, en particular para el curtimiento de los cueros.

Se conoce bien la utilización de los taninos sintéticos, obtenidos por condensación de diversos derivados de fenoles con formaldehido y sulfito y/o bisulfito sódico; se sabe principalmente que ciertas dihidroxidiarilsulfonas pueden conducir a taninos algo mejorados desde el punto de vista de la solidez a la luz, cuando estas sulfonas se con-

**POOR
QUALITY**



372274

densar primeramente, en medio alcalino, con una cantidad limitada de formaldehido y luego con una mezcla de sulfito y bisulfito de sodio y formaldehido, sin superar los 100°C. No obstante, todos los esfuerzos realizados hasta ahora

5. no han permitido preparar un tanino sintético verdaderamente satisfactorio para la obtención de cueros ligeros blancos o de color claro, que resista bien a la exposición a la luz.

Por otra parte, los procedimientos conocidos, que implican por lo general una condensación prolongada, frecuentemente del orden de 20 horas, a temperatura alta y bajo presión, conducen a la coloración de los productos formados y exigen el empleo de una sulfona pura, cuya preparación recarga los gastos de fabricación; en cuanto al procedimiento de condensación en dos tiempos que se han mencionado antes,

10. realizado a 100°C y aplicable en principio a las sulfonas brutas, no aporta mejora de las cualidades del tanino suficiente para satisfacer las necesidades del momento actual. Otro inconveniente de los procedimientos conocidos es la obligación que implican generalmente de separar la resina
15. viscosa, formada por la condensación, y volver a disolver este producto en el agua; operaciones de filtración, agitación, dispersión, etc., complican así la fabricación.
- 20.

Este invento suprime los inconvenientes mencionados antes; permite la fabricación cómoda y en condiciones económicas de un producto de condensación claro, que conviene

- 25.



372274

- notablemente para el curtimiento de los cueros blancos, muy estable frente a la luz y de alta titulación en tanino absorbible. Presenta la ventaja de hacer posible la utilización directa de los fenoles sulfonados brutos, principalmente
5. sulfonas no separadas de los subproductos de la sulfonación que los acompañan. El nuevo procedimiento permite realizar la condensación solubilizante, sulfítica, a temperatura superior a 100°C y bajo presión, bastante rápidamente y sin que resulte de ello coloración del producto final. Presenta
10. asimismo la ventaja tecnológica importante de poder efectuarse sin ninguna filtración o separación intermedia de la resina formada, en el curso de la operación o al final de ella, ya que el medio reaccional es constantemente líquido y de viscosidad apropiada que asegura la facilidad de trabajo.
15. El nuevo procedimiento de este invento consiste en primer término en efectuar el tratamiento del fenol sulfonado o los fenoles sulfonados y/o de las hidroxidiarilsulfonas en dos operaciones sucesivas, a lo menos: una precondensación, en medio muy debilmente alcalino, con una fracción de
20. la cantidad total de aldehído que se ha de combinar; y luego una condensación solubilizante con el resto del aldehído y de los iones de SO_3^- , caracterizada en que la relación molar de SO_3^- /aldehído no rebasa de 0,65 en el curso de esta segunda fase de la condensación
25. Ciertas particularidades del nuevo procedimiento

372274



- residen en las proporciones apropiadas de los reactivos; para dar claridad y homogeneidad a esta descripción, estas proporciones se han expresado en número de moléculas por molécula de sulfona puesta en juego, pero se entiende que, si se reemplaza la sulfona o la acompaña fenol sulfonado, dichas proporciones están expresadas por 2 moles de este fenol, o sea en relación al equivalente de un mol de la sulfona respectiva.
- 5.

- La precondensación según este invento se efectúa en medio básico cuya alcalinidad debe ser muy débil, comprendida entre 0,1 y 0,4 equivalentes de base por mol de sulfona, y preferentemente del orden de 0,1 a 0,2. Cabe señalar que en los procedimientos conocidos esta alcalinidad es de 0,45 equivalentes por lo menos.
- 10.

- La proporción de aldehído (o sea generalmente de formaldehído) que se utiliza en la precondensación según el nuevo procedimiento puede variar de 0,3 a 0,5 moles por mol de sulfona, mientras que es de 0,4 a 0,5, por lo menos, en la práctica anterior; resulta preferible regularla entre 0,35 y 0,4 moles.
- 15.

- La temperatura de los precondensados puede ser ventajosamente de 100° a 105°C por un tiempo de algunas horas (por ejemplo, 1 a 4 horas y, lo más frecuentemente, unas 2 horas).
- 20.

- La primera condensación, efectuada en las condiciones del invento que se han indicado antes, da un resol cuya solubilización puede llevarse a cabo en la misma mezcla
- 25.



reaccional, sin separación previa, por lo cual se somete esta mezcla a la segunda fase operatoria que constituye la condensación solubilizante con iones de SO_3^- y aldehído.

Una particularidad importante del procedimiento

5. de este invento reside en que la cantidad de SO_3^- empleada para esta solubilización no alcanza a 1 mol por mol de sulfona; puede variar entre 0,4 y 1, pero está limitada de preferencia a una cifra comprendida entre 0,5 y 0,82 iones de SO_3^- por mol de sulfona, mientras que los procedimientos conocidos utilizan más de 0,83, y lo más frecuentemente 0,85 a 1,1.

La proporción de aldehído puede ser ventajosamente de 1 a 1,4 (o, mejor, de 1 a 1,3) moles por mol de sulfona en el curso de la condensación solubilizante.

15. Como en la técnica ordinaria, los iones de SO_3^- se aportan generalmente en forma de una mezcla de bisulfito y de sulfito de metal alcalino (principalmente, sodio). Por motivos de alcalinidad que conviene respetar, la proporción de las moléculas de SO_3Na_2 en su mezcla con SO_3HNa se mantiene lo más frecuentemente entre los límites de 40 y 70%.
20. Se puede, naturalmente, introducir en la mezcla reaccional una solución acuosa de bisulfito solo y añadir luego lejía sódica en cantidad conveniente para formar la proporción deseada de sulfito; este modo operatorio es práctico y evita el empleo, más oneroso, de sulfito neutro, sólido, anhídrido
25. o hidratado.



372274

Ctra característica importante del nuevo procedimiento radica en una relación molar de SO_3 "/aldehído muy baja durante la condensación solubilizante. Se actúa principalmente con 0,4 a 0,65 iones de SO_3 " por mol de HCHO, y preferentemente de 0,5 a 0,6, frente a la proporción de 0,67 a 1,1 de la práctica anterior, que utiliza lo más frecuentemente relaciones alrededor de 1.

La cantidad de SO_3 " en la fase de solubilización y la de aldehído total añadida para la precondensación y para la solubilización son tales que la relación global de SO_3 "/aldehído total se mantiene, para el conjunto de las operaciones, entre 0,3 y 0,5 (más especialmente, 0,38 y 0,46), mientras que en los procedimientos conocidos esta relación sobrepasa por lo general 0,6.

Así pues, conformemente al invento, la proporción de sulfito y/o bisulfito respecto a los fenoles sulfonados o a las dihidroxiarilsulfonas puestas en juego es netamente menor que en los productos semejantes conocidos; esta diferencia repercute en el contenido de agrupaciones $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{SO}_3\text{Na}$ en los taninos resultantes.

De las condiciones especiales que aquí se han expuesto resulta la posibilidad de efectuar la solubilización con temperatura bastante alta, principalmente de 120 a 150°C, bajo presión y en un tiempo muy aceptable prácticamente, por lo general inferior a 10 horas, sin ninguna alteración del

372274



medic reaccional, a pesar del empleo de sulfonas brutas, no aisladas de los productos secundarios originados al prepararlas por sulfonación de los fenoles correspondientes. Es particularmente recomendable efectuar la condensación solubilizante de este invento alrededor de 140°C, bajo presión de 3 atmósferas y durante unas 8 horas.

La comparación con la práctica anterior destaca el caracter imprevisible de los excelentes resultados a que conduce el nuevo procedimiento aquí descrito, sobre todo por lo que atañe a las notables cualidades del tanino sintético que se obtiene con este procedimiento.

Una variante de la modalidad de realización de la condensación solubilizante consiste en utilizar una parte solamente del aldehído durante el calentamiento por encima de 100°C y bajo presión y no agregar el resto más que después de enfriamiento hasta 100°, para continuar calentando en ebullición, con un refrigerante en reflujo y a la presión atmosférica, hasta combinación de la totalidad del aldehído. En esta realización en dos tiempos de la condensación solubilizante se puede utilizar durante el calentamiento bajo presión de 30 a 70%, por ejemplo (o, mejor, 45 a 55%) de la cantidad de aldehído necesaria, mientras el resto se introduce después del enfriamiento hasta unos 100°C.

Todas las operaciones del procedimiento que se ha descrito se aplican a la misma mezcla reaccional líquida.

372274

70



Cuando siguiendo a la sulfonación, efectuada preferentemente en un recipiente esmaltado, y a la precondensación en el mismo recipiente se transfiere la mezcla a una autoclave de acero inoxidable, esta transferencia no encuentra ninguna

5. dificultad: la mezcla se mantiene perfectamente líquida y no requiere filtración, dilución especial, dispersión con agitación enérgica ni otros medios exigidos en operaciones semejantes de los procedimientos conocidos.

10. Al final de la condensación solubilizante, una muestra de la mezcla reaccional obtenida se mantiene perfectamente soluble en el agua, después de su acidificación franca con un ácido (por ejemplo, ácido fórmico diluido).

15. Como en los procedimientos conocidos, se neutraliza el producto de la condensación final. Eventualmente se le puede acidificar ligeramente, lo más a menudo con un ácido orgánico.

20. Según una característica particular del invento, se facilita la manipulación del líquido resultante y se mejora la cantidad del tanino formado si se neutraliza el líquido final por medio de uno o más ácidos arilsulfónicos. Para tal fin pueden emplearse diversos ácidos bencen-sulfónicos o naftalen-sulfónicos y sus derivados; por ejemplo, ácidos o derivados toluen-sulfónicos, xilen-sulfónicos, etilbencen-sulfónicos, butilnaftalen-sulfónicos, isopropil-
25. naftalen-sulfónicos, etc.

372274



Muy particularmente recomendables son el ácido naftalen-monosulfónico, condensado con formaldehido, y el ácido tetralin-monosulfónico.

- La adición de estos ácidos al líquido resultante
5. de la condensación solubilizante impide que este líquido se vuelva demasiado viscoso al enfriarse. La cantidad de ácido arilsulfónico que se ha de agregar depende pues de la viscosidad del líquido: lo más frecuentemente es de 2 a 10% en peso respecto a la materia seca contenida en dicho líquido.
 10. Dado que esta cantidad no es por lo general suficiente para la neutralización, se puede añadir además uno de los ácidos orgánicos corrientes (como, en particular, el ácido fórmico).

- En ciertos casos conviene, después de la neutralización, acidificar el producto. Con tal fin se puede añadir
15. cualquier ácido orgánico estable que no propenda a colorearse; el ácido acético blanco es apropiado en este caso. De preferencia, la acidez final del producto líquido tiene una normalidad del orden de 0,5 a 1 N o, mejor, de 0,6 a 0,7.

- El producto obtenido por el procedimiento de este
20. invento puede emplearse en curtición tal cual se halla, es decir, en estado líquido, o bien en forma de un polvo que se prepara a partir de dicho líquido por secado, según cualquier método conocido, particularmente por atomización. En este último caso es ventajoso incorporar al polvo una
 25. pequeña cantidad de un agente antipulverulento, como, por



372274

ejemplo, alcohol octílico, del que basta por lo general una proporción del orden de 0,3%.

- Según una variante del procedimiento, el líquido, neutralizado con ácido de la manera que se ha indicado
5. antes, se pone en forma de polvo (principalmente, por atomización). Cuando se procede a una acidificación, esta operación se realiza sobre el polvo obtenido; es particularmente recomendable, en este caso, emplear ácido oxálico en polvo, que se mezcla íntimamente con el polvo de tanino para
 10. lograr la acidez deseada. Los taninos de este invento, cuya acidez final se ha logrado así por la adición de ácido oxálico, se distinguen por excelente poder decolorante de las pieles tratadas y también por su influencia favorable sobre la estabilidad frente a la luz de los artículos curti-
 15. dos.

- El nuevo procedimiento que se ha descrito conduce a la obtención de productos de condensación cuya composición y propiedades difieren sensiblemente de los productos de condensación conocidos de sulfonas con formaldehído y
20. bisulfito. Especialmente, los nuevos taninos sintéticos de este invento difieren de los productos utilizados hasta ahora tanto por su composición como por las propiedades curtientes que despliegan.

- En efecto, mientras que la absorción de tanino
25. por la piel, o sea la "capacidad curtiente", determinada

372274



por el método clásico, no pasaba generalmente del 83% para los taninos conocidos, puede llegar a rebasar el 87% con el nuevo producto de este invento.

5. Asimismo, el tanino fijado, no lavable, o sea la "capacidad de fijación", determinada por el método de Stather y Herfeld, que podría llegar muy justamente al 72% hasta ahora, alcanza fácilmente el 78% para los productos del invento.

10. Por otro lado, los nuevos productos conducen a una rapidez de curtición acrecentada considerablemente respecto a la práctica anterior. Por lo que atañe a sus cualidades ópticas, no coloración y resistencia a la luz de los artículos curtidos, ya señaladas antes, constituyen un progreso industrial extremadamente importante, pues permiten trabajar
15. cueros blancos o ligeramente matizados.

- A título de ejemplo, productos preparados con la aplicación de todas las características operatorias expuestas en esta descripción pueden conducir a los datos que a continuación se exponen, determinados por el método conocido con
20. la designación de P.M. (polvo de piel apretado en un recipiente en forma de campana, que se trata con una solución de tanino):

(véase la tabla de la página siguiente).

372274



		Porcentaje en peso		
		En general	Ejemplos	
			(2)	(5)
5.	Materias secas	90 a 98	92	96,6
	Taninos	55 a 80	56	78,3
	No taninos	18 a 40	36	18,3
	Relación taninos/no taninos	1,45 a 4,3	1,56	4,27
10.	El análisis químico de estos productos indica:			
	Materias minerales, % en peso	10 a 40	33,4	10,6
	Materias orgánicas, % en peso	60 a 90	66,6	84
	SO ₃ libre, % en peso	10 a 36	35,2	11
15.	SO ₄ libre, % en peso	2 a 3	2,6	-
	Indice de ácido en cc de NaOH N por 100 g de producto	50 a 70	60	-
	pH de una solución al 0,4%	4 a 4,5	4,35	
20.	Nota: Los mismos taninos, sin tratamiento ácido final, tienen un índice de ácido de 0 y un pH de 6.			

372274

17



- La diferencia entre los productos de este invento y los de la práctica anterior se pone de manifiesto asimismo por la medida de la absorción de luz ultravioleta. A título de ejemplo, la gráfica adjunta muestra una curva de absorción I
5. que corresponde al producto preparado según el ejemplo 1 expuesto más adelante; la curva II es la de un producto del comercio, conocido con la marca de fábrica IRGATAN IV; se advierte fuerte desemejanza de ambas curvas y un máximo de absorción muy característico hacia las longitudes de onda de
10. 260 a 265 milimicras. Ambas curvas se registraron con el espectrofotómetro Beckman D.K.2 para soluciones acuosas con la misma concentración de 25 p.p.m.

Para ilustrar el invento se exponen a continuación algunos ejemplos de realización, no limitativos.

15. EJEMPLO 1

- Se procedió a la fabricación de producto de condensación de dihidroxi-difenil-sulfona con formaldehído y sulfito partiendo del propio fenol como materia prima. La fabricación se inició por la sulfonación del fenol, seguida
20. por eliminación del exceso de éste, pero sin separación ni purificación de la sulfona formada. La fabricación comprendió cinco fases sucesivas, que implicaban la adición de reactivos cuyas proporciones se indican a continuación en moles por mol de sulfona formada en la primera operación.



37227A

A. Sulfonación del fenol.

	<u>Moles</u>
Fenol	4,3
SO_4H_2	1,3
5. Destilación en vacío del fenol sobrante, a 148-150°C aproximadamente; Neutralización del medio, alrededor de 130°C, con	
NaOH	0,555
10. H_2O	7,46

B. Precondensación a 100-105°C

	<u>Moles</u>
HCHO	0,373
(alcalinidad en NaOH)	0,125.

15. C. Condensación solubilizante a 140°C y 3 atmósferas.

	<u>Moles</u>
SO_3Na_2	0,54
SO_3NaH	0,262
SO_3 " total	0,802
HCHO	1,31
20. Relación de CO_3 "/HCHO = 0,615	

D. Neutralización hacia 80°C.

= 15 =

372274



	<u>Moles</u>
Acido tetralin-sulfónico	0,154
<u>t</u> " fórmico	0,600
E. Acidificación.	
5. Acido acético	<u>Moles</u> 0,74
(acidez final = 0,65 N).	

He aquí los detalles operativos de estas cinco fases sucesivas:

- A. En un aparato de fundición esmaltada se introducen
10. 200 kg de fenol y 62,5 kg de ácido sulfúrico al 98%. Después de llevar la temperatura hasta 148-150°C, se establece ligero vacío, que se va aumentando progresivamente desde 100 hasta 700 mm de Hg. Se mantiene el vacío así obtenido 18 horas y en este tiempo se destilan el agua y el fenol que no han
15. reaccionado.

- Un descenso de la temperatura de destilación indica el final de la eliminación de la mezcla de fenol y agua. Cuando la temperatura ha descendido hasta unos
20. 130°C, se vierten despacio en el aparato 27,2 kg de sosa al 40% y 50 kg de agua, para neutralizar la acidez de la mezcla reaccional y darle una ligera alcalinidad que represente alrededor de 0,125 moles de NaOH por mol de sulfona existente.

La mezcla contiene entonces alrededor de 490 moles de dihidroxi-difenilsulfona.



- B. Se introducen en el aparato 18 kg de formol al 30% de HCHO y se mantiene la mezcla a 100-105°C durante 2 horas, para producir la precondensación; el final de esta fase se caracteriza por la desaparición del olor de formaldehído.
5. C. Para efectuar la condensación solubilizante, se cuele la mezcla líquida, resultante de la operación B, en una autoclave de acero inoxidable. Se añaden 26,6 kg de sosa al 40%, 26,6 litros de agua y 117 kg de una solución de SO_3HNa al 35%, lo que equivale a una mezcla de 265 moles de SO_3Na_2 y 129 moles de SO_3HNa . Se introducen además
10. 64,3 kg de formol al 30% de HCHO.
- Se calienta la mezcla a 140°C y con 3 atmósferas de presión durante 8 horas.
- D. La solución resultante, enfriada hasta unos 80°C, se
15. neutraliza por adición de 16,1 kg de ácido tetralin-sulfónico y 17 kg de ácido fórmico al 80%. El producto se mantiene perfectamente soluble en agua.
- E. Por último, se acidifica con 24 kg de ácido acético blanco al 96%. La acidez es tal que 10 g de producto líquido
20. requieren alrededor de 6,5 cc de NaOH para neutralizarlo.

Los 600 kg del líquido obtenido constituyen el tanino nuevo según este invento.

372276



EJEMPLO 2

- El líquido, fabricado como en el Ejemplo 1, se pone por atomización en forma de un polvo seco. Los 270 a 280 kg de este polvo se impregnan con un aceite soluble
5. antipulverulento (en particular, 0,3% de alcohol octílico) y se añade 10% de sulfato de sodio.

EJEMPLO 3

- Después de la neutralización (D), en una fabricación según el Ejemplo 1, se seca el líquido por atomización.
10. Al polvo resultante se añade 3% en peso de ácido oxálico pulverulento, para llevar la acidez a 7 mm de NaOH N por 10^g de producto, y luego se procede a la adición de 0,3% de alcohol octílico.

15. EJEMPLO 4

Se inicia como en el Ejemplo 1 una fabricación de tanino, pero, después de la preparación de la sulfona bruta (A) y de la precondensación (B), se procede en dos tiempos, de la manera siguiente:

20. C, Condensación solubilizante a 140°C durante 7 horas,

372274



por adición de 74,2 kg de bisulfito sódico en solución al 35%, 11 kg de lejía sódica al 38% y 25 kg de formaldehído en solución al 30% a los 245 kg de resol presentes.

Esto corresponde, por mol de sulfona de partida,

5. a las proporciones

	<u>Moles</u>
SO ₃ Na ₂	0,224
SO ₃ HNa	<u>0,287</u>
Total de SO ₃	0,511
10. HCHO	0,51

C. Después del descenso de la temperatura del líquido hasta 100°C, se añade otra porción de 24,5 kg de formaldehído al 30%, o sea:

0,50 moles de HCHO / mol de sulfona,

15. y se mantiene la mezcla en reflujo durante 5 horas, después de lo cual se vuelve la temperatura a 75°C. Así, la acción del aldehído se ejerce en dos tiempos (C y C') y las cantidades totales de los reactivos son, por mol de sulfona:

	<u>Moles</u>
HCHO	1,01
20. SO ₃ total / HCHO	0,505.

Se añaden al líquido obtenido 24 kg de ácido sulfúrico al 98% de SO₄H₂ y 72 kg de agua, para realargar la resina formada durante las condensaciones, y se decanta el agua de la resina alrededor de 40°C. El peso de la

372274



resina es de unos 250 kg. Se la recoge en 260 kg de agua y 17,2 kg de ácido tetralin-sulfónico y se neutraliza con amoníaco al 18%. Se obtiene así un tanino líquido.

EJEMPLO 5

5. El tanino líquido resultante del Ejemplo 4 se decolora por adición de 1% en peso de ácido fórmico y 1,5% de bisulfito sódico, seguido por calentamiento entre 75 y 80°C. Después de secar por atomización y acidificar con ácido oxálico hasta el índice de acidez de 5,5 cc de NaOH N por 100 g,
10. se obtiene un excelente tanino en polvo, que titula 78% de tanino absorbible según el "método filtro". Este tanino es muy estable frente a la luz. Sus características pueden verse en la tabla que se ha expuesto antes.

EJEMPLO 6

15. Se aplica el modo operatorio del Ejemplo 1 a sulfona de cresol bruta, preparada de manera análoga a la expuesta en (A). Las proporciones molares de los reactivos, respecto a la sulfona, son las mismas.

EJEMPLO 7

20. Procediendo como en el Ejemplo 3, pero sin tratamiento ulterior con ácido oxálico, se obtiene un tanino que, por su carácter neutro, permite conferir a las pieles gran finura de flor y un tacto dulce y suave.



372274

N O T A

Descripto el objeto del presente invento, se declaran como no divulgadas ni practicadas en España, las siguientes reivindicaciones:

5. 1. Procedimiento para tratar fenoles sulfonados y sulfonas aromáticas, principalmente con el fin de preparar taninos sintéticos, caracterizado por efectuarse una precondensación del compuesto sulfonado aromático con un aldehído en medio muy debilmente alcalino y luego una condensación solubilizante con el resto de la cantidad total de aldehído que se ha de combinar y con iones de SO_3 , sin que la relación molar de SO_3 a aldehído supere 0,65 durante el curso de la condensación solubilizante.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alcalinidad del medio durante la precondensación es de 0,1 a 0,4 (y de preferencia de 0,1 a 0,2) equivalentes de base por mol de compuesto sulfonado.
15. 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción de aldehído, principalmente formaldehído, que se utiliza en la precondensación, es de 20. 0,3 a 0,5 moles por mol de compuesto sulfonado.

372274



1969

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la precondensación se efectúa entre 100° y 105°C durante 1 a 4 horas.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la condensación solubilizante se realiza con 0,4 a 1 iones de SO_3 (y de preferencia 0,5 a 0,82) y 1 a 1,4 moles de aldehído por mol de compuesto sulfonado.
10. 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque los iones de SO_3 se aportan en forma de una mezcla de sulfito y de bisulfito alcalino, en la que la proporción molar de sulfito es, preferentemente, de 40% a 70% respecto al total de la mezcla.
15. 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque durante la condensación solubilizante, la relación molar de SO_3 a aldehído es de 0,4 a 0,65.
20. 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la relación molar de SO_3 a aldehído para todo el procedimiento es de 0,3 a 0,5.



372274

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la condensación solubilizante se efectúa entre 120° y 150°C, bajo presión.
5. 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado porque en la condensación se utiliza una parte solamente de la cantidad de aldehído según la reivindicación 5 y después se enfría la mezcla reaccional hasta 100°, se añade el resto del aldehído y se termina la condensación alrededor de 100°C.
10. 11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el producto líquido de la condensación solubilizante se neutraliza con uno o más ácidos orgánicos que comprenden, de preferencia, un ácido aril-sulfónico fluidificador de los productos de condensación.
15. 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el ácido aril-sulfónico según la reivindicación 11, es el ácido naftalen-monosulfónico, condensado con formaldehído, o el ácido tetralin-monosulfónico.
20. 13. Procedimiento, según cualquiera de la reivindicaciones precedentes caracterizado porque la proporción



372274

de ácido fluidificador según la reivindicación 12,
es del orden de 2% a 10% en peso.

14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el producto neutralizado se acidifica con un ácido orgánico para titular 5 a 10 cc (o mejor 6 a 7 cc) de ácido normal por 10 gramos de producto.

15. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto neutralizado y acidificado, líquido, se pone en forma de un polvo seco por atomización.

16. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el producto líquido neutralizado se seca, principalmente por atomización, y luego, si es preciso, se acidifica por adición de un ácido pulverulento (como el ácido oxálico) al polvo seco obtenido.

17. Procedimiento según la reivindicación 15 o la 16, caracterizado porque el producto en polvo se completa con una pequeña cantidad de agente antipulverulento, como el alcohol octílico.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto líquido obtenido después de la condensación solubilizante se trata con



372274

un ácido fuerte (principalmente SO_4H_2) para precipitar la resina, que luego se vuelve a disolver en agua en presencia de un ácido arilsulfónico fluidificador, después de lo cual se neutraliza la solución.

5. 19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque, el producto líquido obtenido se decolora calentándolo alrededor de 75 a 80°C con una pequeña cantidad de ácido fórmico y de bisulfito sódico.

10. 20. Procedimiento para tratar fenoles sulfonados y sulfonas aromáticas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 OCT. 1969

p.a.

J. P. JAIME ISERN

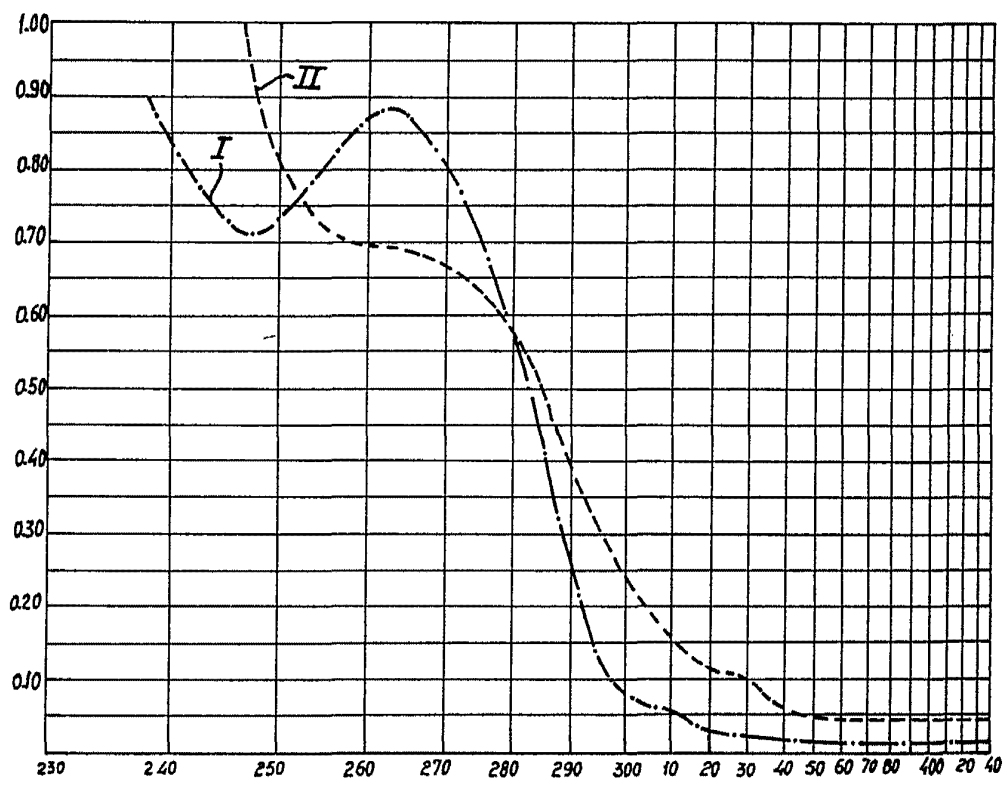
firmador JOSÉ RODRIGUEZ

Ca. PL-35 - (69-447.M)

5/R Progil, S. A.

Hoja Única

372274



Madrid, a 27 OCT. 1969
 p.a.
 P. p. JAIME ISEKIA
 Firmado: JOSE RODRIGUEZ