

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3303.

3700/JK/MF.



30 DIC. 1971

Memoria Descriptiva

sobre:

404355

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AGENTES DE
IGUALACION DE SULFONAS AROMATICAS.

Solicitante SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

F.E. 4-3-75

Int. Cl.: <u>Co7D</u>

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de agentes de igualación de fenilsulfonas, útiles en el teñido de fibras sintéticas, teñibles con ácidos, en forma suelta, como hilos o en otras formas textiles.

5. En el teñido de fibras sintéticas, en las diversas formas que se presentan en la fabricación textil, las diferencias de afinidad o "barriness" en el sustrato, que



- 2 - 404355

pueden ser de origen físico o químico, necesitan ser regularizadas para asegurar la obtención de teñidos igualados.

Para esta finalidad, se utilizan auxiliares, conocidos como agentes de igualación, los cuales pueden emplearse con los

5. tintes en el medio de teñido o pueden ser aplicados antes de efectuar el teñido.

Los agentes de igualación de fenilsulfonas han sido ya descritos con anterioridad. Por ejemplo, la patente británica Nº 1.177.246 describe unos agentes de igualación

10. de fenilsulfonas que se producen mediante condensación de ácidos difeniléter-sulfónicos y compuestos relacionados. Sin embargo, los auxiliares aniónicos de este tipo sufren generalmente del inconveniente de ver disminuida su eficacia a medida que incrementa el pH. Por lo tanto, es necesario la

15. obtención de auxiliares que sean eficaces a valores pH relativamente elevados, por ejemplo, de 5 a 8. Por ejemplo, si alfombras de nylon soportadas con yute se tiñen a un valor pH por debajo de 5-6, la materia colorante natural del yute es absorbida por el pelo de nylon y mancha el teñido.

20. Esto se traduce en unos teñidos de tonalidad mate poseen propiedades de solidez reducida, por ejemplo, solidez a la luz. Otro inconveniente de estos agentes de igualación conocidos consiste en su actividad superficial pronunciada.

25. Esta actividad superficial conduce a un fuerte espumado y puede evitar que los tintes penetren totalmente en el sus-



404355

trato.

- La patente británica Nº 1.777.246 describe también unos agentes de igualación de sulfonas que contienen grupos ácido sulfónico, los cuales se producen a partir de
5. compuestos fenólicos por medio de la sulfonación con ácido sulfúrico y condensación. Estos agentes tienen el inconveniente de que pueden retardar el agotamiento de los tintes desde el medio al sustrato, debido principalmente a su elevado contenido hidroxil.
10. La presente invención proporciona unos agentes de igualación de fenilsulfonas que poseen propiedades mejoradas.
- Más particularmente, la presente invención proporciona agentes de igualación de sulfonas aromáticas que contienen por lo menos un grupo ácido sulfónico o una sal del
15. mismo enlazada a un anillo fenilo y que son obtenibles mediante:
- a) Sulfonación con ácido sulfúrico y a una temperatura de 80 a 150°C, de por lo menos uno de los componentes de partida que comprenden un componente (i) que incluye como
20. mínimo un compuesto fenólico aromático con 6 a 20 átomos de carbono y que tiene por lo menos un grupo hidroxilo enlazado a un anillo fenilo, y un componente (ii) que comprende como mínimo un compuesto no fenólico aromático con 6 a 20 átomos de carbono, empleándose de 1 a 30 % de componente
25. (i) y de 99 a 70 % de componente (ii), basado en el peso total de componentes (i) y (ii), y separación del agua produ-



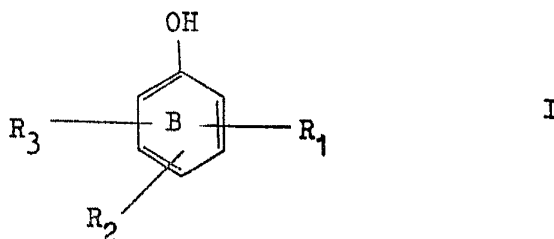
404355

cida en la sulfonación, y

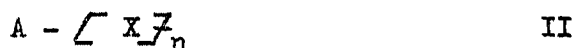
- b) condensación del producto de sulfonación resultante junto con cualquier componente no sulfonado (i) y (ii), a una temperatura de 120 a 220°C, hasta que el índice de acidez de la mezcla permanece practicamente constante, y, cuando se desea la forma de sal, se convierte la forma ácida resultante en dicha forma de sal.
- 5.

- La invención proporciona también el procedimiento anterior para producir los agentes de igualación y un proceso para teñir fibras sintéticas, hilos y textiles, teñibles con ácidos, a partir de un medio acuoso, y a un valor pH de 5 a 8, que se caracteriza porque el teñido se efectúa en presencia de un agente de igualación de acuerdo con la invención.
- 10.

15. Los compuestos fenólicos apropiados para emplearse como componentes (i) son compuestos de fórmula I:



- en la que cualquiera de los radicales R_1 , R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno, hidroxilo, halógeno, carboxilo o un radical de fórmula II:
- 20.



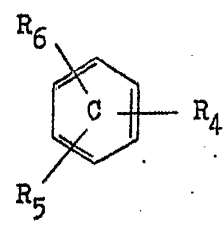
en la que X significa -O-, -S-, -SO-, -SO₂ ó alquileo de



404355

cadena recta o ramificada, sustituido o insustituido, de 1 a 4 átomos de carbono, n significa 0 ó 1 y A significa alquilo sustituido o insustituido de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo o difenilo sustituido o insustituido, o R₁, R₂ y R₃ junto con el anillo B pueden significar un radical alicíclico o heterocíclico sustituido o insustituido, con la condición de que los compuestos contengan de 6 a 20 átomos de carbono.

Los compuestos no fenólicos adecuados para utilizarse como componente (ii) son compuestos de fórmula III:



III

en la que R₄, R₅, R₆ y el anillo C tienen los mismos significados que R₁, R₂, R₃ y el anillo B, definidos anteriormente, con la excepción de que ninguno de ellos puede significar o contener hidroxilo, y con la condición de que los compuestos contengan de 6 a 20 átomos de carbono.

Quando X significa un radical alquilenilo, con preferencia significa el radical -CH₂-, (CH₃)₂CH- ó -CH₂-CH₂-. Los radicales alquilenilo sustituidos apropiados incluyen los radicales alquilenilo halo-sustituidos. Cuando A significa alquilo, con preferencia es metilo, etilo, n-propilo o isopropilo incluyendo los radicales alquilo sustituidos adecua-

404355



5. dos los radicales haloalquilo. Cuando A significa un radical fenilo sustituido, los sustituyentes adecuados son halógeno, carboxilo, los radicales de fórmula II y, en el caso de los compuestos I, hidroxilo. Cuando R^1 , R^2 y R^3 ó R^4 , R^5 y R^6 se combinan con el anillo B ó C para formar un radical alicíclico o heterocíclico, los radicales adecuados incluyen aquellos radicales de naftaleno, antraceno, fluoreno y dibenzofurano.

10. Tal como se emplea en esta memoria, el término "halógeno" significa fluor, cloro, bromo o yodo, con preferencia cloro.

15. Los compuestos preferidos de fórmula I incluyen: fenoles, cresoles, clorofenoles, ácidos fenolcarboxílicos aromáticos, fenilfenoles, hidroxifeniléteres, hidroxidibenzofurano, hidroxidifenilalcanos e hidroxidifenilsulfonas. De estos compuestos, son particularmente preferidos: fenol, 3-metilfenol, o-clorofenol, ácido salicílico, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 4,4'-dihidroxidifenil-(2,2)-propano y 4,4'-dihidroxidifenilsulfona.

20. Los compuestos preferidos de fórmula III incluyen: difenilos, difeniléteres y sulfuros y difenilfenilsulfuros. De estos compuestos, son particularmente preferidos: difenilo, difenilsulfuro y difeniléter. La acción de las sulfonas de la invención pueden modificarse también mediante el empleo, como componente (ii), en adición a los compuestos III preferidos anteriormente mencionados, por ejem-

25.



plo, fluoreno, feniltolueno, naftaleno, metilnaftaleno, dibenzofurano, isopropil-difenilo o mezclas de los mismos.

De este modo, el componente (ii) puede comprender, por ejemplo, una mezcla de 3 a 60 % en peso de difenilo, 5 a 35 % en peso de feniltoluenos, 5 a 25 % en peso de fluoreno y 3 a 10 % en peso de naftaleno/metilnaftaleno.

5.

En general, la relación en peso de componente (ii) a componente (i) es, por ejemplo, de 80:20 a 97:3, con preferencia de 85:15 a 95:5.

10.

Sin embargo, y como podrá apreciarse, las cantidades relativas empleadas variarán en función de los materiales de partida empleados. Así, por ejemplo, cuando se emplea un material de partida de fórmula I que contiene más de un grupo hidroxil, pueden emplearse convenientemente cantidades

15.

relativamente pequeñas del mismo con el fin de dar productos que tienen un bajo contenido hidroxil. Una mezcla de partida típica puede comprender convenientemente difeniléter, difenilo o difenilsulfuro y orto-fenilfenol, en una relación en peso de 70:30 a 97:3, preferiblemente de 80:20 a 97:3, en particular 95:5.

20.

La cantidad de ácido sulfúrico empleado es convenientemente de tal magnitud que se obtengan productos finales que sean fácilmente agitables. Por mol de los componentes orgánicos (basado en su peso molecular promedio), se utiliza convenientemente en la etapa a) de 1 a 2, preferi-

25.



404355

blemente 1,2 a 1,8 y en particular 1,5 moles (basado en ácido sulfúrico al 100 %) de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico puede tener convenientemente una concentración del 90 al 100 %. Alternativamente, puede emplearse oleum al 0-65 %.

5. Como ya se ha indicado, se encuentra dentro del alcance del procedimiento de la invención la sulfonación de ambos componentes (i) y (ii), bien en mezcla o bien por separado, y a continuación la condensación de los productos de sulfonación, si es necesario después de la mezcla, o la sulfonación de solo uno de los componentes y a continuación la mezcla de este componente sulfonado con el componente no sulfonado y realizar entonces la condensación. En adición, puede sulfonarse solo una proporción de uno o ambos componentes de partida, añadiéndose el material no sulfonado restante antes de la condensación. Alternativamente, los productos de sulfonación de los componentes (i) y (ii) pueden condensarse por separado, mezclándose a continuación los productos resultantes. Sin embargo, es preferible sulfonar la mezcla total de componentes (i) y (ii).
- 10.
- 15.
20. En la etapa a), el ácido sulfúrico se añade convenientemente al material a sulfonar a la temperatura mínima practicable. La sulfonación puede realizarse entonces convenientemente a una temperatura que varía de 100 a 130°C y se continúa convenientemente hasta la obtención de una mezcla de sulfonación homogénea.
- 25.

404355



Después de la sulfonación, se separa el agua de sulfonación, por ejemplo, por aplicación de vacío. La condensación de la etapa b), se efectúa preferiblemente a una temperatura de 150 a 190°C y, convenientemente, en presencia de un catalizador de condensación, tal como ácido polifosfórico.

Como ya se ha indicado, la condensación se continúa hasta que el índice de acidez de la mezcla permanece prácticamente constante. Es preferible separar el agua producida por la condensación, llevando a cabo dicha condensación a presión reducida o en presencia de un agente de arrastre orgánico inerte, por ejemplo, diclorobenceno. Alternativamente, el vapor de agua puede separarse mediante enfriamiento bajo una corriente de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o dióxido de carbono.

Por otra parte, el proceso de la invención puede llevarse a cabo en la forma descrita en la patente británica Nº 1.162.755.

Las sulfonas resultantes pueden convertirse en sus sales, preferiblemente en sus sales solubles en agua, empleando técnicas convencionales. Las sales adecuadas incluyen las sales de metales alcalinos, por ejemplo, sodio o potasio, las sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo, magnesio y calcio y las sales de amonio, y también las sales con aminas, tal como metilamina, dimetilamina o hidroxietil-



404355

amina.

- Los productos de reacción resultantes pueden elaborarse por las técnicas convencionales. Por ejemplo, el producto, si se desea después de la neutralización, puede diluirse o secarse, en función de la forma deseada del producto final. Hablando en términos generales, cuanto mayor sea el contenido en grupos hidroxilo en el producto final, más pronunciada será su acción retardante sobre los tintes en el proceso de teñido. Este efecto puede interferir con la acción deseada de los agentes de igualación aunque el efecto puede utilizarse para producir agentes de igualación que reservan al componente de nylon de las mezclas de lana/nylon contra los tintes, lo cual es a veces necesario en función de la moda actual. En cualquier caso, la cantidad de componente (i) empleada se selecciona en consecuencia. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de componente (i) empleada, mayor será la necesidad de tener la precaución de evitar la formación de subproductos tarduzcos en las fenilsulfonas finales. Estos subproductos tienden a manchar de amarillo a la fibra en el proceso de teñido.
5. diluirse o secarse, en función de la forma deseada del producto final. Hablando en términos generales, cuanto mayor sea el contenido en grupos hidroxilo en el producto final, más pronunciada será su acción retardante sobre los tintes en el proceso de teñido. Este efecto puede interferir con la acción deseada de los agentes de igualación aunque el efecto puede utilizarse para producir agentes de igualación que reservan al componente de nylon de las mezclas de lana/nylon contra los tintes, lo cual es a veces necesario en función de la moda actual. En cualquier caso, la cantidad de componente (i) empleada se selecciona en consecuencia. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de componente (i) empleada, mayor será la necesidad de tener la precaución de evitar la formación de subproductos tarduzcos en las fenilsulfonas finales. Estos subproductos tienden a manchar de amarillo a la fibra en el proceso de teñido.
10. la acción deseada de los agentes de igualación aunque el efecto puede utilizarse para producir agentes de igualación que reservan al componente de nylon de las mezclas de lana/nylon contra los tintes, lo cual es a veces necesario en función de la moda actual. En cualquier caso, la cantidad de componente (i) empleada se selecciona en consecuencia. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de componente (i) empleada, mayor será la necesidad de tener la precaución de evitar la formación de subproductos tarduzcos en las fenilsulfonas finales. Estos subproductos tienden a manchar de amarillo a la fibra en el proceso de teñido.
15. de componente (i) empleada se selecciona en consecuencia. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de componente (i) empleada, mayor será la necesidad de tener la precaución de evitar la formación de subproductos tarduzcos en las fenilsulfonas finales. Estos subproductos tienden a manchar de amarillo a la fibra en el proceso de teñido.
20. char de amarillo a la fibra en el proceso de teñido.

- Los productos de la invención sirven principalmente para controlar la velocidad de agotamiento y la distribución de los tintes de carácter aniónico en el sustrato textil. El término "tintes de carácter aniónico" quiere dar a entender unos tintes que forman aniones de color en
25. dar a entender unos tintes que forman aniones de color en

404355



solución acuosa, por ejemplo, tintes de igualación ácida, tintes de molturación, tintes premetalizados 1:1 y 2:1, tintes al cromo, tintes directos y tintes reactivos.

- Los productos de la invención son útiles como
5. agentes de igualación en el tejido de fibras sintéticas teñibles con ácidos, por ejemplo, las fibras producidas a partir de polímeros sintéticos que han sido modificados por la introducción de grupos carbonamida o grupos básicos. Ejemplos de tales polímeros son las poliamidas nylon 6, a partir de caprolactama, y nylon 6:6 a partir de hexametilendiamina y ácido adípico, y otras poliamidas producidas a partir de alcoholes dihidricos y ácidos dicarboxílicos.
- 10.

- Los poliésteres modificados por introducción de grupos carbonamida constituyen ejemplos de fibras modificadas con grupos básicos.
- 15.

- En el proceso de tejido, los agentes de igualación de la invención pueden emplearse convenientemente en combinación con auxiliares de tejido no iónicos, aniónicos y/o catiónicos. Particularmente ventajoso es el empleo combinado de los productos de la invención y poliglicoléteres, en especial aminopoliglicoléteres, tales como los poliglicoléteres de aminas grasas de aminopropilamina de sebo, con 6 a 150 moles aproximadamente de óxido de etileno, y sus derivados formados por cuaternización parcial o esterificación o eterificación con ácidos. Los compues-
- 20.
- 25.



404355

- tos de poliéter son conocidos y pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante condensación de la amina alifática adecuada, en particular alquilaminas primarias de cadena larga, tales como aminas grasas de sebo, o de las aminas formadas por reacción de fenoles, aminas y formaldehído, con óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de dodeceno u óxido de estireno. Los productos obtenidos pueden reaccionarse a continuación con agentes de cuaternización tales como haluros de metilo, etilo o bencilo, sulfato de dimetilo, epiclorhidrina, ácido cloroacético o cloroacetamida. Cuando se forman aductos, éstos pueden reaccionarse con ácidos multibásicos tales como los ácidos sulfúrico, fosfórico o maleico.
- 5.
- 10.

- Los productos de la invención se emplean convenientemente en cantidades de 0,1 a 10 % basado en el peso del sustrato. Cuando sean utilizados, los poliglicoléteres pueden usarse convenientemente en cantidades de 0,01 a 4 % basado en el peso del sustrato. El medio de teñido puede contener otros agentes auxiliares, tales como sulfato sódico, fosfatos sódicos y hexametilentetramina. Igualmente, pueden emplearse los inhibidores del espumado.
- 15.
- 20.

Los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso y las temperaturas en grados centígrados, ilustran la invención.

25. Ejemplos de la producción de las fenilsulfonas



404355

Sulfona 1

- Se calientan a 30°C, con agitación, para formar una mezcla íntima, 665 partes de difeniléter y 35 partes de ortofenilfenol. En el transcurso de 10 a 20 minutos, se añaden, gota a gota, bajo una atmósfera de nitrógeno, 606 partes de ácido sulfúrico concentrado, haciendo que la temperatura se incremente a 65°C aproximadamente. Mientras se continúa la agitación, la mezcla se eleva a una temperatura de 115 a 120°C y se sulfona durante 6 horas a esta temperatura. El agua de sulfonación se elimina por aplicación de vacío. En este momento, el índice de acidez de la mezcla de sulfonación anhidra es de 528 mval/100 g. Se agita adicionalmente a una presión de 3 mm de Hg y 160°C hasta que el índice de acidez no cambia. El índice de acidez del producto final es de 390 mval/100 g.

Sulfonas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10

- El procedimiento de operación para la producción de las sulfonas 2 a 10 es idéntico al de la producción de la sulfona 1, pero las cantidades y en algunos casos la naturaleza de los productos de partida, son diferentes.

Sulfona 2

- Productos de partida:
- 630 partes de difeniléter
 - 70 partes de ortofenilfenol
 - 606 partes de ácido sulfúrico



404355

Indice de acidez del producto final (una mezcla de resinas ácidas): 385 mval/100 g.

Sulfona 3

Productos de partida:

5. 560 partes de difeniléter
140 partes de orto-fenilfenol
606 partes de ácido sulfúrico

Indice de acidez del producto final: 373 mval/100 g.

Sulfona 4

10. Productos de partida:

80 partes de difenilo
558 partes de difeniléter
34 partes de orto-fenilfenol
588 partes de ácido sulfúrico

15. Indice de acidez del producto final: 420 mval/100 g.

Sulfona 5

Productos de partida:

20. 80 partes de una mezcla técnica de 60 % de difenilo,
15% de feniltoluenos, 20% de fluoreno y 5% de
naftaleno/metilnaftaleno
558 partes de difeniléter
34 partes de orto-fenilfenol
588 partes de ácido sulfúrico

Indice de acidez del producto final: 430 mval/100 g.

25. Sulfona 6

El difenilo usado para la producción de la sulfo-



na 4 se reemplaza por la cantidad equivalente de dibenzofurano. Índice de acidez del producto final: 410 mval/100 g.

Sulfona 7

Productos de partida:

- 5. 158 partes de difenilo
- 473 partes de difeniléter
- 33 partes de orto-fenilfenol
- 1,5 moles de ácido sulfúrico

Índice de acidez del producto final: 430 mval/100 g.

10. Sulfona 8

El difeniléter empleado para producir la sulfona 1 se reemplaza por la cantidad equivalente de difenilsulfuro. El índice de acidez del producto final es de 405 mval/100 g.

Sulfona 9

15. Productos de partida:

- 78 partes de fenol
- 542 partes de difeniléter
- 588 partes de ácido sulfúrico

Índice de acidez del producto final: 419 mval/100 g.

20. Sulfona 10

Los productos de partida son idénticos a los empleados para obtener la sulfona 9, con la excepción de que solamente se utilizan 472 partes de ácido sulfúrico en lugar de las 588 partes arriba empleadas. El índice de acidez del producto final es de 350 mval/100 g.

25.



Pueden prepararse otras sulfonas mediante el procedimiento indicado para la sulfona 1 a partir de los materiales iniciales indicados a continuación; las cantidades moleculares de ácido sulfúrico están basadas en el peso molecular promedio de la mezcla a sulfonar.

5.

Sulfona 11

75 % de difeniléter

25 % de fenol

1,5 moles de ácido sulfúrico

10.

Sulfona 12

70 % de difeniléter

30 % de orto-fenilfenol

1,7 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 13

15.

98 % de difeniléter

2 % de 3-hidroxidibenzofurano

1,4 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 14

85 % de difeniléter

20.

15 % de 3-hidroxidibenzofurano

1,6 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 15

85 % de difeniléter

15 % de para-fenilfenol

25.

1,5 moles de ácido sulfúrico



404355

Sulfona 16

- 70 % de difeniléter
- 20 % de orto-fenilfenol
- 10 % de fenol

5. 1,5 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 17

- 85 % de difeniléter
- 10 % de orto-fenilfenol
- 5 % de ácido salicílico

10. 1,5 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 18

- 99 % de difeniléter
 - 1 % de 4,4'-dihidroxidifenilsulfona
- 1,5 moles de ácido sulfúrico

15. Sulfona 19

- 98 % de difeniléter
 - 2 % de bis-fenol A
- 1,5 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 20

20. 90 % de difeniléter

- 8 % de 3-hidroxidibenzofurano
- 2 % de orto-clorofenol

1,5 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 21

25. 85 % de difenilsulfuro

10 % de orto-fenilfenol



404355

5 % de para-ciclohexilfenol

1,6 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 22

90 % de difeniléter

5. 6 % de orto-fenilfenol

4 % de anisol

1,4 moles de ácido sulfúrico

Mezcla de sulfonas 23

10. Se mezclan 85 partes de la sulfona 1 sin neutralizar con 15 partes de una aminopropilamina de sebo reaccionada con 150 moles de óxido de etileno. Se diluyen 50 partes de la mezcla con 50 partes de agua para dar 100 partes de la mezcla de sulfona 23.

Sulfona 24

15. 80 % de difeniléter

10 % de terfenilo

10 % de orto-fenilfenol

1,6 moles de ácido sulfúrico

Sulfona 25

20. 70 % de difeniléter

10 % de difenilo

10 % de antraceno

10 % de 3-hidroxibenzofurano

1,6 moles de ácido sulfúrico

25. Sulfona 26

75 % de difenilo

404355



25 % de orto-fenilfenol

1,5 moles de ácido sulfúrico

Ejemplos de los procedimientos de teñido

Ejemplo 1

5. Se formula un baño de teñido de 4.000 partes de agua, con 0,35 partes de tinte 1 (véase Tabla 1), 3 partes de dihidrógenofosfato de sodio y 6 partes de sulfona 1. El pH tiene un valor de 6. A 50°C, se introducen en el baño de teñido, 100 partes de un género de nylon de afinidad irregular.
10. El baño se eleva a una temperatura de 98-100°C en el transcurso de 45 minutos y el género se tiñe durante 1 hora a esta temperatura. Tras la separación del género, éste se aclara y se seca. Se obtiene un teñido pardo rojizo con buenas propiedades de solidez, el cual está libre del fuerte "harriness" que surgiría de las diferencias de afinidad en el género en el caso de que no estuviera presente en el baño la fenilsulfona de esta invención.
- 15.

- Igualmente, se obtienen unos buenos resultados cuando en lugar de la sulfona 1 se emplea una cantidad igual de una de las sulfonas 2 a 8 6 12 a 22.
- 20.

Ejemplo 2

- Se repite el procedimiento de teñido 1, reemplazando las 0,18 partes de tinte 1 por 0,25 partes del tinte 2 mostrado en la Tabla 1. Con la ayuda de la sulfona 1 se obtiene un teñido igualado. Si en lugar de la sulfona 1, se
- 25.

404355



utiliza cualquiera de las sulfonas 9, 10, 11, 24, 25 ó 26, el teñido resultante es de una calidad comparable.

Ejemplo 3

- Se prepara un baño acuoso de 3.000 partes y pH 6
5. que contiene 4 partes de dihidrógenofosfato de sodio y 2 partes de sulfona 1. Se introducen 100 partes de una alfombra de nylon con un soporte de yute (60 % de pelo de nylon con respecto al peso total) y se tratan durante 20 minutos aproximadamente, a 40°C, con agitación constante, tras lo cual
10. se añaden 0,2 partes del tinte 3 (Tabla 1). El baño de teñido se lleva a ebullición en 45 minutos y la alfombra se tiñe durante 1 hora a esta temperatura. El procedimiento se traduce en un teñido igualado con una tonalidad roja brillante sin contaminar por materias colorantes naturales procedentes del yute y con buenas propiedades de solidez.
- 15.

Ejemplo 4

- Se prepara un baño de teñido acuoso de 5.000 partes con adiciones de 0,40 partes de tinte 4, 0,05 partes de tinte 3 y 0,08 partes de tinte 5 (véase Tabla 1), 2 partes de sulfona 1 y 0,2 partes del producto de reacción de aminopropil-behenilamina con 120 moles de óxido de etilo (producto AM). El baño se ajusta a un pH de 6 con fosfato monosódico y fosfato disódico. A 40-50°C aproximadamente, se introducen 100 partes de un género de punto de hilo texturado de nylon 6, se lleva el baño a ebullición en 30-45 minutos y
- 20.
- 25.

404355



se tiñe el género durante 1½ hora a esta temperatura. Una vez enfriado el baño, se extrae el género, se aclara y se seca. Se obtiene un teñido igualado que muestra buenas propiedades de solidez.

5. Se obtiene un teñido de calidad comparable cuando en lugar del producto AM se utiliza el producto de reacción de diisooctilfenol con 40 moles de óxido de etileno, carbomimetoxilado a un 80 % con ClCH_2COOH . El teñido tiene un éxito igual cuando se realiza con 4 partes de sulfona 24 en lugar de la combinación de sulfona 1 producto AM.
- 10.

Ejemplo 5

- Se repite nuevamente el procedimiento de teñido del ejemplo 1 empleando la sulfona 1, pero sin la adición de dihidrógenofosfato de sodio, lo cual significa que el pH del baño es de 7. El teñido resultante es igualado y tiene buenas propiedades de solidez.
- 15.

Ejemplo 6

- Se prepara un baño de teñido acuoso de 5.000 partes con 0,25 partes de teñido 1 (véase Tabla 1), 5 partes de dihidrógenofosfato de sodio y 10 partes de sulfona 15. El pH del baño es de 6. A 40-50°C, se introducen en el baño 100 partes de un género de nylon el cual, debido a diferencias de afinidad, se teñiría normalmente de forma defectuosa. La temperatura se eleva a 98-100°C en el transcurso de 45 minutos y el género se tiñe durante 1 hora a esta temperatura.
- 20.
- 25.

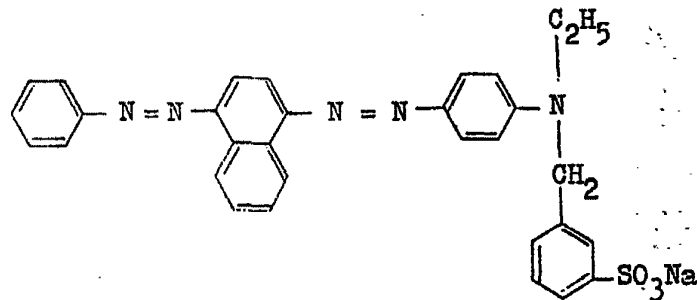


Tras la extracción, se aclara y se seca. El teñido está libre de "barriness", mostrando una tonalidad marrón rojiza igualada y buenas propiedades de solidez. Se introduce en el baño una muestra de hilo de lana, después del procedimiento, para averiguar la cantidad de tinte no agotado, pudiéndose comprobar que dicho hilo es solamente manchado de forma ligera.

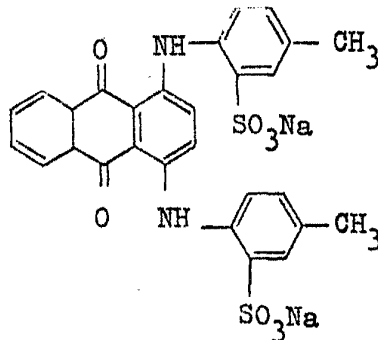
Tabla 1

Tinte 1

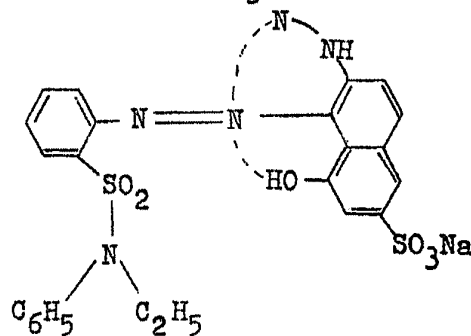
10.



Tinte 2



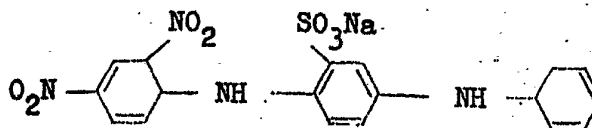
Tinte 3



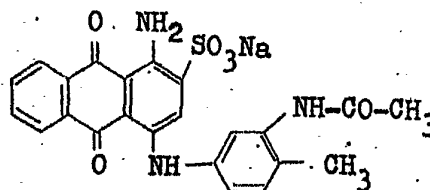


404355

Tinte 4



Tinte 5



5.

N O T A

=====

10.

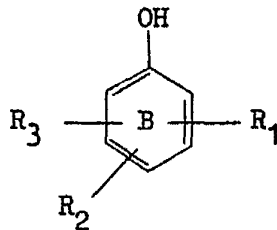
15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el nº 9599/71 de 30 de junio de 1971, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE AGENTES DE IGUALACION DE SULFONAS AROMATICAS; caracterizándose por lo siguiente:



40-4355

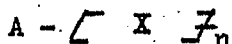
- 1.- Procedimiento para la producción de agentes de igualación de sulfonas aromáticas, que contienen como mínimo un grupo ácido sulfónico enlazado a un anillo fenilo, caracterizado porque comprende las etapas de:
5. a) sulfonación con ácido sulfúrico y a una temperatura de 80 a 150°C, de por lo menos uno de los componentes de partida que comprenden un componente (i) que incluye como mínimo un compuesto fenólico aromático con 6 a 20 átomos de carbono y que tiene por lo menos un grupo hidroxilo enlazado
10. a un anillo fenilo, y un componente (ii) que comprende como mínimo un compuesto no fenólico aromático con 6 a 20 átomos de carbono, empleándose de 1 a 30 % de componente (i) y de 99 a 70 % de componente (ii), basado en el peso total de componentes (i) y (ii), y separación del agua producida en la sulfonación, y
15. b) condensación del producto de sulfonación resultante junto con cualquier componente no sulfonado (i) y (ii), a una temperatura de 120 a 220°C, hasta que el índice de acidez de la mezcla permanece prácticamente constante.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (i) comprende un compuesto de fórmula I:





404355

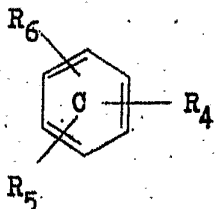
en la que cualquiera de los radicales R_1 , R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno, hidroxilo, halógeno, carboxilo o un radical de fórmula II:



II:

5. en la que X significa -O-, -S-, -SO-, -SO₂ ó alquileo de cadena recta o ramificada, sustituido o insustituido, de 1 a 4 átomos de carbono, n significa 0 ó 1 y A significa alquilo sustituido o insustituido de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo o difenilo sustituido o insustituido, o R_1 , R_2 y R_3 junto con el anillo B pueden significar un radical alicíclico o heterocíclico sustituido o insustituido, con la condición de que los compuestos contengan de 6 a 20 átomos de carbono, y el componente (ii) comprende un compuesto de fórmula III:
- 10.

15.



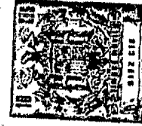
III

20.

en la que R_4 , R_5 , R_6 y el anillo C tienen los mismos significados que R_1 , R_2 , R_3 y el anillo B, definidos anteriormente, con la excepción de que ninguno de ellos puede significar o contener hidroxilo, y con la condición de que los compuestos contengan de 6 a 20 átomos de carbono.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque en los compuestos de fórmula I y III, R_1 ,





- 26 - 404355

- R_2 y R_3 y R_4 , R_5 y R_6 significan, cada uno, hidrógeno, halógeno, hidroxilo, carboxilo o un radical de fórmula II, como anteriormente se ha definido, en la cual X significa -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, alquileo insustituido de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono o haloalquileo de cadena recta o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono, n significa 0 ó 1 y A significa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, haloalquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, halofenilo, carboxifenilo ó hidroxifenilo o difenilo con la condición de que ninguno de los radicales R_4 , R_5 y R_6 signifiquen o contengan hidroxilo.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se elige entre fenoles, cresoles, clorofenoles, ácidos fenolcarboxílicos, fenilfenoles, hidroxifeniléteres, hidroxibenzofurano, hidroxidifenilalcanos en los cuales el alcano contiene de 1 a 4 átomos de carbono, e hidroxidifenilsulfonas, y el compuesto de fórmula III se elige entre difenilos, difeniléteres, difenilsulfuros y difenilfenilsulfuros.
10. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se elige entre fenol, 3-metilfenol, o-clorofenol, ácido salicílico, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 4,4'-dihidroxi-difenil-(2,2)-propano y 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y el compuesto de fórmula III se elige entre difenilo, difenilsulfuro y difeniléter.
15. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se elige entre fenol, 3-metilfenol, o-clorofenol, ácido salicílico, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 4,4'-dihidroxi-difenil-(2,2)-propano y 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y el compuesto de fórmula III se elige entre difenilo, difenilsulfuro y difeniléter.
20. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se elige entre fenol, 3-metilfenol, o-clorofenol, ácido salicílico, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 4,4'-dihidroxi-difenil-(2,2)-propano y 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y el compuesto de fórmula III se elige entre difenilo, difenilsulfuro y difeniléter.
25. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se elige entre fenol, 3-metilfenol, o-clorofenol, ácido salicílico, o-fenilfenol, p-fenilfenol, 4,4'-dihidroxi-difenil-(2,2)-propano y 4,4'-dihidroxi-difenilsulfona y el compuesto de fórmula III se elige entre difenilo, difenilsulfuro y difeniléter.





- 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el componente (i) es orto-fenilfenol y el componente (ii) es seleccionado entre difeniléter, difenilo y difenilsulfuro.
5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación en peso de componente (ii) a componente (i) es de 80:20 a 97:3.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la relación en peso de componente (ii) al componente (i) es de 85:15 a 95:5.
10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la relación en peso de componente (ii) al componente (i) es de 70:30 a 97:3.
15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación en peso de componente (ii) al componente (i) es de 80:20 a 97:3.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la relación en peso de componente (ii) a componente (i) es de 95:5.
20. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa a) se realiza con una mezcla de componentes (i) y (ii), mezclándose los productos de sulfonación resultantes antes de efectuar la etapa b).
25. 13.- Procedimiento según cualquiera de las rei-





vindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la etapa a) se realiza por separado con los componentes (i) y (ii), mezclándose los productos de sulfonación resultantes antes de efectuar la etapa b).

5. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la etapa a) se efectúa solo con uno de los componentes (i) y (ii), mezclándose el otro componente con el producto resultante antes de efectuar la etapa b).

10. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las etapas a) y b) se efectúan por separado con los componentes (i) y (ii), mezclándose los productos resultantes.

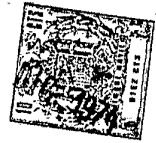
15. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplean de 1 a 2 moles de ácido sulfúrico, basado en ácido sulfúrico al 100 %, por mol, basado en el peso molecular promedio, de componentes (i) y (ii).

20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque se utilizan de 1,2 a 1,8 moles de ácido sulfúrico.

25. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sulfonación de la etapa a) se efectúa a una temperatura de 100 a 130°C y la condensación de la etapa b) se efectúa a una temperatura de 150 a 190°C.

404355

30



19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agua de sulfonación producida se separa bajo vacío.

5. 20.- Procedimiento para la producción de agentes de igualación de sulfonas aromáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 DIC. 1974

10.

SANJOZ A.G.

J. GOMEZ AGUILO Y IZQUIERDO

p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández