

408987



25 NOV. 1972

PATENTE DE INVENCION

O.S. 27 822.

408987

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CURTIENTES.--

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.--

Es sabido que las bases nitrogenadas, tales como la úrea, se pueden condensar en los curtientes sintéticos a base de ácido fenolsulfónico/formaldehído hasta una proporción máxima de 1,5 moles de úrea por mol de fenol.

5. Una detallada enseñanza sobre este particular, figura, por

408987

- 2 -



ejemplo, en la patente alemana 1.113.457.

5. Los productos de condensación que se obtienen según esta enseñanza se destacan por una solidez a la luz relativamente alta y un elevado cuerpo y excelente efecto pigmentador, así como un color de cuero blanco. Sin embargo, existía la necesidad de mejorar más aún estas propiedades, en especial con relación a la solidez a la luz que, bajo las actuales exigencias que se imponen a los curtientes blancos, no siempre se podían satisfacer. Posiblemente consista la razón para ello en el número demasiado grande de cuerpos fenólicos oxidables.

10. Otras necesidades consistían en que había de hallarse un camino que permitiese, con menor proporción fenólica, llegar al mismo resultado, ya que los fenoles, como es sabido, son muy costosos y en especial los productos aromáticos, según los actuales conocimientos con respecto a su efecto tóxico, se han de mantener lo más reducido posible.

15. Los esfuerzos iban por lo tanto encaminados a reducir, mediante el hallazgo de nuevos productos de condensación, la proporción en fenol en tales curtientes.

20. Se ha descubierto ahora que en los sintanos fenólicos, es decir, condensados de ácido fenolsulfónico/formaldehído/úrea se pueden introducir, por condensación, bases nitrogenadas entre las cuales se encuentran la úrea, melamina o diciandiamina y sus precondensados de formaldehído aún hidrosolubles, en cantidades que se encuentran como mínimo en un 50 % por encima de las proporciones hasta ahora logrables, mediante un nuevo procedimiento.

25. El procedimiento para la obtención de curtientes a base de productos de condensación por reacción de fenoles

30.



sulfonados, que están libres de sistemas de anillo condensados, con formaldehído, úrea, melamina y/o dicianuro y bisulfito, se caracteriza porque se hacen reaccionar entre sí

55. a) productos de condensación, ajustados a valores pH de 10 a 13, de ácidos fenolsulfónicos, úrea y formaldehído en una proporción molar 1:1 a 1,5 : 1,2 a 2,2 y

10. b) compuestos metilólicos de úrea, melamina y/o dicianamina, del grado de sulfitación que corresponde a una proporción molar entre bisulfito y compuesto nitrogenado de 1: 0,20 a 1,20, preferentemente 1: 0,66 a 1,0, en una proporción molar entre a) y b) de 1:1 a 9 y el producto de reacción se ajusta a continuación a un pH entre 3,5 y 5,0.

15. Tales compuestos tienen, como demuestran claramente las proporciones cuantitativas indicadas, un exceso en nitrógeno superior a un 50 % en comparación con los productos de condensación hasta ahora usuales y, por lo tanto, una proporción en aproximadamente un 50 % superior de unidades aromáticas en el producto de condensación.

20. El procedimiento según la presente invención consiste, dicho con más exactitud, en hacer reaccionar los sintanos fenólicos a) según la presente invención, que por ejemplo contienen ya condensado 1 mol de úrea por 1 mol de ácido fenolsulfónico a través de formaldehído, pero que en variación de las enseñanzas de la patente alemana 1.113.457
25. no han sufrido una ulterior condensación con fenol sulfitar y formaldehído, no como hasta ahora en medio fuertemente ácido, sino en la zona fuertemente alcalina de 10 a 13, preferentemente entre 10,5 y 11,5 con los compuestos metilólicos de las bases nitrogenadas mencionadas o sus productos
30. subsiguientes parcialmente sulfitados o previamente condensa-



dos, bajo unas condiciones de condensación especiales. Estos productos de condensación se ajustan a continuación con un ácido a un pH entre 3,5 y 5,0.

5. Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son los ácidos fenolsulfónicos que, a continuación, se hacen reaccionar con formaldehído y úrea según las enseñanzas de la patente alemana 1.113.457. Aquí se procede, por lo general, empleando por cada mol de un fenol sulfonado o mezcla fenólica, que está libre de sistemas de anillos condensados, 1 a 1,5 moles de úrea y 1,2 a 2,2 moles de formaldehído. Industrialmente es de especial interés una proporción molecular entre ácido fenolsulfónico, úrea y formaldehído de aproximadamente 1:1:1,5.

10. Como fenoles, que se emplean individualmente o en forma de sus mezclas industriales, sean mencionados por ejemplo, los fenoles de bajo peso molecular, tales como halogenofenoles, de los cuales es de mencionar con preferencia el clorofenol, y en especial los cresoles o el mismo fenol, además, los bisfenoles, tales como el difenilolpropano o la 4,4'-dioxidifenilsulfona.

15. En detalle se parte, para la obtención del precondensado a), haciendo reaccionar en forma en sí conocida, tal y como se describe por ejemplo en la patente alemana 1.113.457, el fenol con cantidades molares de ácido sulfúrico y a continuación, después de diluir y enfriar, mezclando con úrea y formaldehído (en general como su solución acuosa al 30 %). Este precondensado se enfría a continuación y con lejía sódica, a temperaturas que convenientemente no sobrepasen los 70°C, se ajusta al pH deseado.

20. El componente b), que en el caso de emplearse úrea

408987



se conoce por la patente 889.225, se obtiene por lo general condensando la base nitrogenada con formaldehído y bisulfito de sodio a temperaturas más elevadas.

5. Como bases nitrogenadas convenientes se han acreditado para la obtención de los curtientes de la presente invención, la úrea, melamina y diciandiamida.

10. Como para el efecto curtiente de los condensados es importante el grado de sulfitación de las bases nitrogenadas metiloladas, se han de mantener aquí determinados límites. El grado de sulfitación máximo para el compuesto trimetilólico de la melamina encuentra su óptimo en 0,66 a 1,0 moles, preferentemente 0,6 a 0,7 moles de bisulfito de sodio por mol de melamina, en el precondensado de la úrea ligeramente precondensado con el formaldehído aún hidrosoluble se encuentra la proporción máxima en 0,2 a 1,2 moles de bisulfito de sodio por mol de úrea. En una diciandiamida precondensada con 4 moles de formaldehído se encuentra la proporción óptima en 1 a 1,2 moles de bisulfito de sodio por mol de dicianamida.

20. Las condiciones de condensación para la mezcla de los componentes a) y b), cuya proporción molar corresponde a $a:b = 1:1$ a 9, preferentemente 1:2 a 5, del sintano fenólico y la base nitrogenada metilolada, se encuentra en las distintas bases nitrogenadas mencionadas no siempre en la misma temperatura, pero sin embargo las temperaturas se encuentran generalmente entre 40 y 80°C. El condensado obtenido es en todos los casos enfriado a continuación y con un ácido usual, preferentemente ácido fórmico, se ajusta a un pH entre 3,0 y 5,0.

30. Cuando los condensados alcalinos son previamente

408987



pulverizados (producto a) se reduce el tiempo de condensación a 2 - 3 minutos.

5. A continuación se mezcla el producto pulverizado con aproximadamente 1/3 de su peso con una mezcla de bisulfito sódico y ácido adípico en una proporción en peso de 1:1.

Ejemplo 1

10. Se calientan 94 partes de fenol con 100 partes de ácido sulfúrico (al 98 %) a 98 - 100°C, durante 4 horas, a continuación se enfría a 50°C y se mezcla con 40 partes de agua, 60 partes de úrea y 150 partes de formaldehído (al 30 %) debiéndose efectuar la adición del formaldehído a 25 - 40°C en el transcurso de 6 horas.

15. El condensado se sigue agitando durante 2 horas a 50 a 55°C, se enfría a continuación a 25°C y bajo enfriamiento se vierten 180 partes de lejía sódica al 50 %, no debiéndose sobrepasar los 70°C.

20. El precondensado fenólico se mezcla a 50°C con 600 partes de un precondensado obtenido según el ejemplo 3 de la patente alemana 889.225 y se mantiene durante 45 minutos a esta temperatura. A continuación se enfría el condensado a 25°C y con unas 108 partes de ácido fórmico (al 85 %) se ajusta a un pH de 3,5 a 4,0. En el caso de una pulverización prevista del condensado alcalino se reduce el tiempo de condensación a 2 - 3 minutos. El producto pulverulento se mezcla en aproximadamente 1/3 de su peso con una mezcla de bisulfito de sodio y ácido adípico (proporción en peso, 1:1).

25. Ejemplo 2

30. A un precondensado fenólico según el ejemplo 1, se agrega una solución de la siguiente obtención:

- Se disuelven 126 partes de melamina en 300 partes

408987



5. de formaldehído (al 30 %) y 300 partes de agua bajo calentamiento a 90°C. Inmediatamente después de alcanzarse esta temperatura se enfría la solución a 70°C y se mezcla con 70 partes de bisulfito de sodio. Se desarrolla un calor de reacción muy fuerte que por enfriamiento se recoge de manera que no se sobrepasen los 95°C. Esta temperatura se mantiene durante 5 a 10 minutos y a continuación se enfría la solución a 70°C.

10. La solución de melamina calentada a 70°C se agrega al precondensado fenólico de 70°C y se mantiene durante 45 minutos a esta temperatura. A continuación se enfría el condensado y con unas 105 partes de ácido fórmico se ajusta a un pH de 3,5 a 4,0.

15. En caso de un pulverizado previsto se limita el tiempo de condensación de la mezcla a 70°C a 2 - 3 minutos. El producto pulverulento se mezcla con aproximadamente 1/3 de su peso con bisulfito sódico.

Ejemplo 3

20. A un precondensado fenólico según el ejemplo 1, se agrega una solución de dicianidamida que se obtiene de la siguiente forma:

25. Se calientan 84 partes de dicianidamida en 400 partes de formaldehído (al 30 %) durante 3 horas a 100°C. Después se enfría la solución a 70°C y se agregan 104 partes de bisulfito sódico y se deja subir la temperatura a 95°C, en caso dado bajo calentamiento. Se mantiene la temperatura a 70°C y se agrega el precondensado alcalino del ejemplo 1.

30. La solución se enfría después de 45 minutos y se mezcla con 80 partes de ácido fórmico (al 80 %). El pH del condensado se encuentra entre 3,5 y 4,0.

408987 - 8 -



La solución aún alcalina se puede pulverizar igualmente con una precondensación de solo 2 - 3 minutos y con ácidos sólidos, tales como bisulfito de sodio y ácido adipico, ajustar a un pH entre 3,5 y 4,0.

5.

NOTA

10.

15.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 Alemania, con fecha 26 de Noviembre de 1.971, bajo el número P 21 58 610.7; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CURTIENTES; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para la obtención de curtientes, a base de productos de condensación, por reacción de fenoles sulfonados, que están libres de sistemas de anillos condensados, con formaldehído, úrea, melamina y/o dicianidamida y bisulfito, caracterizado porque se hacen reaccionar entre si a) productos de condensación, ajustados a un pH de 10 a 13, de ácido fenolsulfónico, úrea y formaldehído, en una proporción molar de 1:1 a 1,5 : 1,2 a 2,2/ con b) compuestos metilólicos de úrea, melamina y/o dicianidamida del grado de sulfitación que corresponde a una proporción molar de bisulfito a compuesto nitrogenado de 1:0,2 a 1,2, preferentemente 1:0,66 a 1,0, en una proporción molar entre a) y b) de 1:1 a

M



9, y a continuación se ajusta a un pH entre 3 y 5.

2.- Procedimiento para la obtención de curtientes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 NOV. 1972

BADISCHE ANILIN- Y SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOBEL
P.º R.º Firmados L. Gascó Fernández