

421272

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 29 572.

0086/0140

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de productos de condensación estables a la luz.

=====

*Solicitante:*

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de curtientes estables a la luz, a base de productos de condensación de fenoles, urea y formaldehído.

5. Por las publicaciones de patentes alemanas

- 687.066 y 701.563, se conoce un procedimiento para la obtención de curtientes, mediante condensación de fenoles sulfonados con urea y formaldehído y mediante tratamiento posterior de los condensados, con fenoles y formaldehído.
5. Otro perfeccionamiento de esta enseñanza se desprende de la publicación de patente alemana 1.113.457, en la cual se modifica el procedimiento para la obtención de productos de condensación estables a la luz, empleando en la primera etapa del procedimiento, por 1 mol de un fenol sulfonado o de una mezcla de fenoles sulfonados, 1 a 1,5 moles de urea y 1,7 a 2,2 moles de formaldehído.
- 10.

- Aunque con esta enseñanza ya se han logrado grandes progresos en la industria del cuero, los curtientes obtenidos según este último procedimiento no son plenamente satisfactorios: tienen un efecto dispersante muy regular y tienden, al aplicar grandes cantidades de materia curtiembre, a proporcionar al cuero un carácter seco y leñoso. Los números proporcionales (relación de materia curtiembre a materia no curtiembre) se pueden mejorar empleando adicionalmente dioxidifenilsulfona metilolada en la condensación posterior, pero el empleo de este componente, que se ha de preparar separadamente, resulta relativamente costoso. Dentro del marco del procedimiento mencionado, el efecto dispersante de los curtientes sólo se puede mejorar hasta cierto punto a costa del número proporcional y del efecto curtidor.
- 15.
- 20.
- 25.

Por lo tanto existía la necesidad de desarrollar curtientes de alta calidad que se destacan por un excelente efecto dispersante, teniendo al mismo tiempo una buena estabilidad a la luz.

30. La finalidad de la invención era, por un lado lograr

estas propiedades y por otro lado, producir un curtiente lo más económico posible, obtenible mediante procedimientos sim ples y que permitiese, por lo tanto, reducir los gastos del proceso de curtición.

5. El objeto de la invención se logró sorprendentemente mediante un procedimiento para la obtención de productos de condensación estables a la luz, haciendo reaccionar compues-  
tos aromáticos sulfonados con compuestos orgánicos contenien do nitrógeno, en los cuales el nitrógeno se encuentra ligado  
10. en forma de amida de ácido, y con formaldehído o compuestos donadores de formaldehído, y tratando ulteriormente los con densados así obtenidos con fenoles y, en caso dado con for maldehído, empleándose en la etapa de precondensación por 1 mol del compuesto sulfonado, 1 a 1,5 moles de compuesto con-  
15. teniendo nitrógeno y 1,7 a 2,2 moles de formaldehído o de compuesto donador de formaldehído, caracterizado porque en la primera etapa del procedimiento se utiliza como compuesto sulfonado, una mezcla compuesta de 0,2 a 0,6 partes en mol de ácido naftalinsulfónico y 0,8 a 0,4 partes en mol de un  
20. fenol sulfonado.

- Una especial mejora del procedimiento resulta de que la condensación posterior en la segunda etapa puede efectuar se empleando en vez de fenol y formaldehído o de un producto de condensación compuesto de fenoles y formaldehído o de un  
25. fenol por sí solo, también bisfenoles sólidos, preferentemen te, un bisfenol conteniendo puentes de grupos metilénicos o sulfónicos, lo que no es posible en el caso de emplear tan solo el ácido fenolsulfónico.

- El método según la invención es sorprendente en que no  
30. era de suponer que, en variación a la publicación de patente

5. alemana 1.113.457, el simple reemplazo del ácido fenolsulfónico por, tan solo, una mezcla de ácido fenolsulfónico y ácido naftalinsulfónico pudiese aumentar el efecto dispersante en un grado tal y sobre todo no afectase la estabilidad a la luz, sino al contrario pudiese inesperadamente mejorar ésta. Según el estado de la técnica, era de suponer que una proporción de ácido naftalinsulfónico en el producto de condensación perjudicase esta propiedad.

10. Una especial mejora consiste en que - como ya se mencionó - la condensación posterior también puede efectuarse empleando solamente bisfenoles sólidos, no metilolados.

15. En detalle se procede, en la primera etapa, de tal forma, que primero se hace reaccionar la naftalina en las proporciones molares indicadas, con toda la cantidad molar de ácido sulfúrico, durante aprox. 4 a 8 horas, preferentemente 4 a 5 horas, a temperaturas de, preferentemente, por encima de los 100°C, agregando luego el fenol en las proporciones cuantitativas indicadas y dejando reaccionar a la misma temperatura durante otras 2 a 5 horas. A continuación, se añade agua y el compuesto conteniendo nitrógeno y toda la cantidad de formaldehído, terminando la reacción al cabo de 2 a 6 horas de reacción posterior a una temperatura algo más baja, de 40 a 90°C, preferentemente de 50 a 60°C.

20. A continuación, se enfría de manera conocida hasta temperatura ambiente.

25. Después de la neutralización a un título de 8 a 18, preferentemente, de 12 a 14, que, convenientemente se efectúa con alcalís, tales como NaOH, KOH, pero, preferentemente, con amoniaco, se agregan fenol y formaldehído en forma conocida, y, a continuación, se ajusta con una sustancia de reacción

30.

básica, por ejemplo, NaOH, a valores pH de 2 a 4, preferentemente, de aprox. 3,5.

5. En lugar del método arriba indicado, se puede efectuar en la segunda etapa la condensación posterior empleando en vez del fenol por sí solo, en las proporciones cuantitativas indicadas, fenoles polinucleares, empleándose, convenientemente, fenoles polinucleares ligados por grupos sulfónicos o metilénicos. Preferentemente, se emplea 4,4'-dioxidifenilsulfona ó 4,4'-dioxidifenilpropano, que se adicionan simplemente en su forma sólida.
- 10.

- La condensación posterior también puede efectuarse con fenol y un producto de condensación compuesto de fenoles y formaldehído, empleándose, preferentemente, también en este caso como fenoles que están presentes como producto de condensación, un fenol polinuclear, tal como 4,4'-dioxidifenilsulfona. En este caso se procede, convenientemente, de tal forma, que se efectúa la condensación posterior a 50 a 90 °C durante aprox. 2 a 6 horas.
- 15.

- Como compuesto orgánico conteniendo nitrógeno, en los cuales el átomo de nitrógeno se halla ligado en forma de amida de ácido, se emplean convenientemente, aquellos compuestos que se derivan de la urea, o preferentemente la urea misma. Pero también pueden emplearse, en el procedimiento según la invención, ventajosamente, derivados de la urea, tales como guanidina, diciandiamida o melamina o bien sus representantes sustituidos, por ejemplo, por grupos alquilo con C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.
- 20.
- 25.

- Como formaldehído o compuesto donador de formaldehído, se escogen convenientemente, soluciones acuosas al 20 a 40 %, especialmente, formalina, pero también pueden emplearse paraformaldehído, urotropina o compuestos metilólicos, fáciles de
- 30.

descomponer.

La aplicación de los curtientes corresponde al estado de la técnica, por lo que no hace falta describirla más detalladamente.

5. Las partes indicadas en los ejemplos se refieren, salvo indicación contraria, al peso.

Ejemplo 1

10. 64 partes de naftalina se agitan durante 5 horas con 114 partes de ácido sulfúrico al 96 % a 110°C. A continuación se añaden 47 partes de fenol y se sigue agitando durante 3 horas a 100°C. Luego se adicionan 30 partes de agua, 60 partes de urea y 170 partes de un formaldehído al 30 % durante 3 horas y se agita la mezcla durante 2 horas a 60°C.

15. Finalmente, se neutraliza con 37 partes de amoníaco (calculado como NH<sub>3</sub> puro). A continuación, se agregan 70 partes de fenol, luego 5 partes de formaldehído (al 30 %) y se agita durante 1/2 a 1 hora. Finalmente, se ajusta con sosa cáustica a un valor pH de 3,5.

Ejemplo 2

20. La primera etapa, hasta la adición del amoníaco, se efectúa según el ejemplo 1. Luego se agregan 70 partes de fenol y 97 partes de dioxidifenilsulfona, que se ha hecho reaccionar con 1 parte en mol de formaldehído, y se agita durante 4 horas a 60°C. A continuación, se ajusta con sosa cáustica a un pH de 8 y luego se ajusta a un índice de acidez de 50 mediante adición de un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, y se neutraliza ulteriormente con formiato sódico.
- 25.

Ejemplo 3

30. Se proceda análogamente al ejemplo 2, pero se emplean solamente 23 partes de dioxidifenilpropano y se ajusta a un va

lor pH según el ejemplo 2.

En todos los casos resultan curtientes, que poseen una excelente estabilidad a la luz y un excelente efecto dispersante, así como un muy buen efecto curtidor.

5.

- N O T A -

- 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 8 de diciembre de 1.972, bajo el número P 22 60 103.2, 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 PRODUCTOS DE CONDENSACION ESTABLES A LA LUZ; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación estables a la luz, haciendo reaccionar compuestos aromáticos sulfonados con compuestos conteniendo nitrógeno, en los cuales el nitrógeno se halla ligado en forma de amida de ácido, y con formaldehído o compuestos donadores de formaldehído, y tratando los condensados obtenidos anteriormente con fenoles y, en caso dado, con formaldehído, utilizando en la etapa de precondensación por 1 mol del compuesto sulfonado, 1 a 1,5 moles de compuesto conteniendo nitrógeno y 1,7 a 2,2 moles de formaldehído o de compuesto donador de formaldehído, caracterizado porque en la primera etapa
- 25.
- 30.

se emplea como compuesto sulfonado una mezcla compuesta de 0,2 a 0,6 partes en mol. de ácido naftalinsulfónico y 0,8 a 0,4 partes en mol de un fenol sulfonado.

5. 2ª.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación estables a la luz, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 8 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 7 DIC. 1973

10.

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

L. GÓMEZ ACERO Y MUÑOZ

p. Firmador: L. Gómez Fernández

