

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	20	NUMERO	21	451620	22	A1
		23	FECHA DE PRESENTACION		17 Oct. 1975		

PATENTE DE INVENCION

40	PRIORIDADES:	42	FECHA	43	PAIS
41	NUMERO				
	P 25 42 090.0		20 de septiembre de 1975		ALEMANIA
47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	52	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G, B01F		
54	TITULO DE LA INVENCION				
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION				
71	SOLICITANTE (ES)				
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.				
75	INVENTOR (ES)				
	Martin Meister. Günther Boehmke. Otto Schneider. Hans-Heinz Müller.				
72	TITULAR (ES)				
74	REPRESENTANTE				
	D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET				

**POOR
QUALITY**

5 Se ha descubierto que se obtienen valiosos productos de condensación si cicloalcanonas se condensan con formaldehído y bisulfito alcalino en solución acuosa en una proporción molar de 1:2,- 3 : 0,7 - 1,1. Los productos de condensación poseen un excelente efecto como agente de dispersión.

10 Los productos de condensación de cetonas, formaldehído y sales alcalinas del ácido sulfuroso ya son conocidos. Las posibilidades de empleo de estos productos dependen de la proporción molar entre los reactantes. Por la patente alemana 870 031 se conocen curtientes que se obtienen por la condensación de cetonas alifáticas con formaldehído y compuestos cededores de grupos ácido sulfónico.

15 En la publicación alemana DOS 1 720 729 se mencionan productos de condensación que se pueden obtener por reacción de cicloalcanonas, formaldehído y sales alcalinas del ácido sulfuroso. Según los ejemplos de esta publicación se obtienen compuestos que contienen hasta 0,5 moles de grupos sulfona por mol de ciclohexanona y tienen un buen efecto curtiente. Sin embargo no muestran el buen efecto de dispersión de los nuevos productos. Por la publicación de la patente de la República Democrática Alemana 84 962 se conocen compuestos que se obtienen por la condensación de acetona, formaldehído y bisulfito sódico o sulfito sódico por ejemplo
20 en proporción molar 1 : 2 : 1. Estos productos de condensación se disuelven fácilmente en agua y tienen las propiedades de un agente de dispersión. Una gran desventaja técnica consiste sin embargo en su fuerte autoloramiento marron rojizo hasta marron-negro. Por esta razón son inadecuados para la
25

5 formación de colorantes de dispersión claros o agentes de blanqueo ópticos, especialmente cuando estos se han de aplicar sobre poliamida. El agente de dispersión de debil penetración sobrepasa con su propio color el colorante y el blanqueador.

10 Contrario a esto es sorprendente que se puedan obtener agentes de dispersión a base de cicloalcanonas en forma sencilla como soluciones ligeramente teñidas de amarillo claro que, mediante un reducido gasto técnico, por ejemplo, trabajando bajo atmósfera de nitrógeno, por blanqueo con peróxido de hidrógeno ó por adición de fosfitos y boratos, se puedan obtener en forma incolora. Estas medidas adicionales no tienen en los productos de condensación de acetona ningun efecto con respecto al blanqueo.

15 Como cicloalcanonas tienen preferencia la ciclohexanona y ciclohexanona y sus derivados mono-, di-, tri- ó tetraalquílicos, tal como 1-metilciclohexanona ó 1,3,3-trimetilciclohexanona-5. Alquilo está preferentemente por un resto C_1-C_3 -alquilo.

20 Como bisulfitos se emplean especialmente el bisulfito sódico o potásico en una solución acuosa al 35 - 40 %.

25 Las temperaturas de reacción se encuentran entre 20 y 120°C, preferentemente entre 70 y 110°C. La condensación se efectua a valores pH superiores a 8. Se inicia generalmente por temperatura más elevada y adición de algo de lejía acuosa. El pH de la solución de reacción se varía durante el transcurso de la reacción sin ulterior adición de lejía hacia una alcalinidad mas fuerte (pH 10 - 12), para retornar hacia el final de la reacción de nuevo a la zona al-

30

calina más débil.

La condensación es exotérmica. Sin embargo se puede controlar y regular fácilmente. Por esta razón el proceso de realización se puede efectuar técnicamente con facilidad. En la realización técnica en sistema cerrado se observan solo aumentos de la temperatura de 100°C hasta unos 125°C.

La reacción se puede realizar por lo también sin peligro alguno con reactantes solo poco diluidos. Se obtienen así soluciones altamente concentradas que se pueden ajustar a un 40 - 50 % sin que los productos de condensación o cualquiera de las sales acompañantes se cristalicen. Las soluciones se pueden evaporar a polvos secos, sueltos, que no presentan higróscopidad.

La formación pasajera de los productos de adición de bisulfito tiene la gran ventaja de que se vuelven solubles las cetonas de difícil solubilidad en agua y las fácilmente solubles no son separadas por las sales (bisulfito). Después de la condensación se puede demostrar el grupo ceto en el espectro infrarrojo en 5,9 μ de nuevo en su fuerza total.

Los productos de condensación están, por el empleo de los bisulfitos, ampliamente libres de las sales extrañas que en las soluciones concentradas o en muchos terrenos de aplicación, por ejemplo, en las polimerización en emulsión conducen a perturbaciones.

Los pesos moleculares de los productos de condensación se determinan en agua por razones de la solubilidad. Con ayuda de una ultra-centrífuga se determinan del producto hidratado unos pesos moleculares con una distribución

de especialmente 16000 hasta 27000.

Los productos son especialmente adecuados para la dispersión de pigmentos inorgánicos y orgánicos, colorantes de dispersión, colorantes aniónicos de difícil solubilidad, por ejemplo, colorantes complejos de ácido y de cromo, blanqueadores ópticos, colorantes catiónicos de difícil solubilidad, jabones de cal en agentes de lavado (reforzadores de la fuerza de lavado en lugar de polifosfato sódico) y en los agentes para la protección de las plantas, especialmente de powder wettable (polvos humectables).

La eficacia es excelente al emplear en baños de teñido hirviendo, por ejemplo, al teñir materiales de poliéster con colorantes de dispersión.

También se pueden emplear con ventaja estos productos para la dispersión de látices sintéticos y naturales ya que el reducido color propio garantiza una extraordinaria estabilidad a la luz y el contenido en sales extrañas extraordinariamente reducido una fabricación y empleo sin perturbación alguna.

Ejemplo 1

260 g de solución de bisulfito sódico (al 40 %, 1 mol) y 520 g de agua se mezclan a 60° con 109 g (1,3 moles) de ciclopentanona. Bajo aumento de la temperatura a 80° se obtiene una solución clara. Después de agregar 260 g de solución de formaldehído (al 30 %, 2,6 moles) se ajusta el pH con lejía sódica a aproximadamente 9. En el plazo de una hora se consumen unos 15 g de lejía sódica, al 45 %. La temperatura sube aquí, por autocalentamiento, a 100 - 102°. Después de 3 horas se enfría. De la solución amarillenta-cla-

ra se separa en vacía agua por destilación hasta que como residuo quedan 500 g de una solución acuosa, que contiene un 50 % en sustancia activa. La solución está solo debilmente teñida y también a 0°C es estable.

5 Esta solución de agente de dispersión es excelentemente adecuada para ser agregada en una tintorería a través de dispositivos dosificadores a los baños de teñido.

10 Al teñir fibras de poliéster con colorantes de pigmento evitan 2 cc - 4 cc de solución de agente de dispersión por litro de baño de teñido una floculación de los pigmentos y con ello una formación de manchas sobre el poliéster.

Ejemplo 2

15 250 g de solución de bisulfito sódico (al 40 %; 1 mol) y 180 g de agua se mezclan a 60°C con 128 g de ciclohexanona (1,3 moles) y se agita bien. La temperatura sube aquí a 80°C y una parte del producto de adición de bisulfito formado se cristaliza. Solo al agregar 260 g de solución de formaldehído (al 30 %; 2,6 moles) y calentamiento a 80°C se vuelve todo a disolver. Lentamente se agregan unos 15 g de lejía sódica para mantener el pH entre unos 9 y 11. Después de algún tiempo se indica por un aumento de la temperatura a 100 - 104°C que se esta desarrollando una reacción. La mezcla de reacción se mantiene durante otras 3 horas en 100 - 102°C.

20 25 La solución ligeramente amarillenta se pasa para su clarificación a través de un filtro de vacío. Esta solución de agente de dispersión se puede emplear en esta forma para la liquefacción de la torta de filtrado de pigmentos que entonces se pueden conducir, por ejemplo, a un molino de arena para

la molturación del pigmento.

La solución al 20 % tiene un índice de iodo de 5 (una solución al 20 % del agente de dispersión en acetona-formaldehído-bisulfito presenta un índice de iodo superior a 1100).

El índice de color se puede reducir a 1 - 2 si durante la condensación se trabaja bajo nitrógeno o si se agregan sustancias tales como fosfito dimetilico, ácido bórico y otros, en cantidades de 0,05 - 1 %.

El excelente efecto dispersador se desprende de las siguientes comparaciones:

10 g de un óxido de zinc finamente particulado se agitan con cantidades crecientes de una solución al 1% de agente de dispersión hasta que se obtenga una mezcla líquida. Se consumieron 18 cc de la solución de agente de dispersión al 1 % de este ejemplo. De una solución al 1 % del conocido producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído se consumieron 28 - 30 cc.

El herbicida "Diuron" [®] se moltura en un dispositivo molturador, por ejemplo, molino de chorro, en la siguiente composición: 80 % de sustancia activa, 5 % de agente de dispersión, 1,25 % de naftalinsulfonato dibutílico, 4 % de silkasil S, 9,5 % de arcilla. Se cumplen las disposiciones de la dispersabilidad según WHO. En una dispersión al 1 % en agua de 5^o de dureza se sedimentan después de 30 minutos menos de un 25 % de la sustancia activa.

El insecticida "Lebaycid" [®] se moltura en la siguiente formulación: 40 % de sustancia activa, 4 % de agente de dispersión, 0,5 % de naftalisulfonato dibutílico, 55,5 % de Silkasil. En la comprobación de la dispersabilidad según

WHO se humecta el polvo bién y la dispersión al 1 % en agua de 5° de dureza muestra después de 30 minutos menos de un 30 % de la sustancia activa como sedimento.

Ejemplo 3

5 De 260 g de solución de bisulfito sódico (al 40 %; 1 mol), 260 g de agua, 146 g (1,3 moles) de metilciclohexanona y 260 g de solución de formaldehído (al 30 %; 2,6 moles) se prepara según el procedimiento de los ejemplos anteriores una solución de reacción, que mediante adición de
10 unos 15 g de lejía sódica se mantiene en un pH entre 9 y 11. El calor de reacción calienta el preparado después de algún tiempo a 100°C. Se sigue agitando durante 2 horas a 100°C, el sedimento se separa por filtración y en un aparato adecuado se evapora hasta sequedad. Se obtiene un polvo suelto, ligeramente teñido amarillento que también al reposar en atmósfera húmeda no presenta aglutinaciones.
15

Ejemplo 4

20 A una mezcla de 230 g de solución de bisulfito sódico (al 40 %; 0,9 moles) y 130 g de solución de formaldehído (al 30 %; 1,3 moles) se le agregan bajo agitación 110 g (1,12 moles) de ciclohexanona. La mezcla de reacción, inicialmente bifásica, se vuelve homogénea después de 30 - 40 minutos a unos 90°C. A esto se le agregan 110 g de solución de formaldehído (al 30 %; 1,1 moles) y con lejía sódica, unos
25 10 cc, se ajusta el pH a 9 - 10. La temperatura sube a 105°C. Se sigue agitando durante 2 horas a 100 - 105°C. A continuación se ajusta, durante el enfriamiento, el pH a 7 mediante adición de ácido clorhídrico. También agregando en esta se-

cuencia los reactantes se obtiene un agente de dispersión excelente. A pesar de mayores concentraciones no se observa ninguna reacción violenta.

5 La propiedad de romper la tixotropia de las tortas de pensado de pigmentos de colorantes con cantidades reducidas de un 0,05 hasta aproximadamente un 0,3 % está especialmente destacada en este producto, por lo que es especialmente adecuado en la molturación en molinos de perlas.

10 3 kg de un polvo del colorante C.I. Dispersblue 71 se mezclan homogéneamente con 10 kg de una solución al 30 % del agente de dispersión, mediante un molino coloidal de engranajes estator-rotor se moltura previamente y se desmenuza en un molino de mecanismos agitadores de giro rápido que está llenado de cuerpos de molturación de vidrio con una
15 granulometría de 0,4 - 0,5 mm, con un tiempo de residencia de 50 minutos. La suspensión obtenida presenta una buena estabilidad al almacenamiento y buenas propiedades de aplicación.

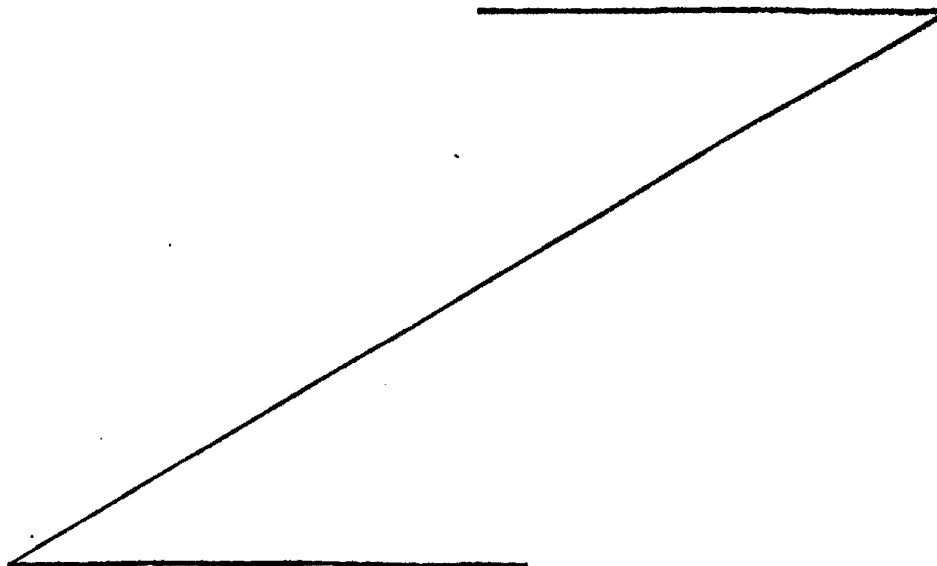
Resultados igual de buenos se obtienen si como sustancias a dispersar se emplean C.I. Dispersyellow 60,
20 C.I. Vatbrown 3, Ftalocianina de cobre de la modificación alfa según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 136 303, el blanqueador de dispersión según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 080 963 ó dióxido de titanio (Rutilo).

25 10 kg de una torta de filtración al 18 % del colorante C.I. Dispersuonsblue 71 se licuefican bajo adición de 1,8 kg del agente de dispersión con el agitador rápido y a continuación se moltura en húmedo en un molino de agitadores de giro rápido que contiene arena de Ottawa (granulación 0,5 - 0,8 mm) con un tiempo de residencia de 40 minutos.
30 Después de la ulterior adición de 8 kg de una solución al 30 %

5 del agente de dispersión reivindicado y ulterior secado por pulverización a una temperatura del aire de entrada de 180° y una temperatura del aire de salida de 80°C se obtiene un preparado fácilmente dispersable en agua que presenta buenas propiedades de aplicación.

10 Resultados igual de buenos se obtienen si como sustancia a dispersar se emplean C.I. Dispersyellow 60, C.I. Valbrown 3, ftalocianina de cobre de la modificación alpha según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 136 303, el blanqueador de dispersión según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 080 963 ó dióxido de titanio (Rutilo).

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.



REIVINDICACIONES

1º.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, caracterizado porque comprende hacer reaccionar en condensación cicloalcanonas, en una proporción molar 1:2-3 :
5 0,7-1,1 en solución acuosa.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como cicloalcanona se emplea ciclopentanona o ciclohexanona.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se obtienen por condensación a 20 - 130°C.

4º.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina
15 por una sola cara.

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

17 SET. 1976
LÓPEZ ACEBO Y MOJER
p. Firmados L. Gueta Fernández

