



ESPAÑA

19	ES	11 456577	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION - 7 MAR. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 09 531.8		8.3.76		República Federal Alemana.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PRODUCTOS DE CONDENSACION DE FENOL; FORMALDEHIDO Y BISULFITO.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Günther Reitz, Dr. Günther Boehmke.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a productos de condensación hidrosolubles, que se obtienen por reacción de condensados de fenol-formaldehido-bisulfito mononucleares con formaldehido y en caso dado con aquellos compuestos nitrogenados, que pueden reaccionar como mínimo con 2 equivalentes de formaldehido, y a su empleo como agente de dispersión..

Bajo condensados mononucleares se entienden aquellos productos que son monómeros con respecto al fenol, y que se obtienen por reacción de fenol, formaldehido y bisulfito en secuencia arbitraria en proporción molar de, especialmente, 1:0,9-1,1:0,9-1,1 en presencia de un catalizador básico en medio acuoso. Con preferencia se emplean 0,2 hasta 14 moles-%, especialmente 0,2-3,5 moles-% del catalizador alcalino referido al fenol. El tiempo de reacción se encuentra entre 5 y 48 horas a temperaturas entre 40°C y temperatura de ebullición.

En lugar del formaldehido se pueden emplear también donadores de formaldehido, tales como paraformaldehido. El formaldehido se emplea preferentemente en solución acuosa al 25 hasta 40 %.

Como bisulfito se emplean los bisulfitos alcalinos y alcalinotérreos, especialmente el bisulfito sódico y potásico. Se utilizan, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas al 35-45 % en peso.

Como catalizadores básicos sean mencionados, por ejemplo, NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, CaO, CaCO₃, trietanolamina o etildietanolamina.

5 La realización del procedimiento para la obtención de los condensados mononucleares se puede efectuar de distintas formas.

Se puede hacer reaccionar, por ejemplo, el fenol y el formaldehído o el paraformaldehído en proporción aproximadamente equimolar, especialmente en proporción de 10 1:0,9 hasta 1,1, bajo condiciones benignas, es decir, a temperaturas entre 40° y 100°C, en presencia de reducidas cantidades de catalizadores básicos, especialmente de 0,2-3,5 moles-%, referido al fenol, en el transcurso de 15 minutos hasta 2 horas a una mezcla de mono-, bi- y 15 trimetilolfenol. Las comprobaciones cromatográficas han dado por resultado que de fenol, 1 equivalente de formaldehído al 30 % y 1,3 moles-%, referido al fenol, de NaOH a 80°C en el transcurso de 1 hora se forman aproximadamente 20 70-80 % de fenoles metilolados, no pudiéndose observar ninguna ulterior condensación digna de mención. Los productos principales son monometilolfenol o- y p-sustituído, cuya obtención se conoce, por ejemplo, por la patente alemana 85 588. Estos metilolfenoles reaccionan con cantidades aproximadamente equimolares de bisulfito, especialmente con 25 0,9 hasta 1,1 moles de bisulfito, referido

al fenol, preferentemente a 60 hasta 100°C en 5 minutos hasta 3 horas a los condensados mononucleares de la clase arriba mencionada.

5

También se puede proceder agregando el bisulfito antes de la reacción total de fenol con formaldehído a los metilolfenoles. Por ejemplo, el bisulfito se puede agregar después de una reacción durante 5 minutos entre el fenol y el formaldehído.

10

Otro procedimiento para la obtención de los condensados mononucleares consiste en hacer reaccionar el fenol y el hidroximetansulfonato en proporción molar 1:0,9-1,1 en medio acuoso en presencia de un catalizador alcalino. Preferentemente se emplean aquí 7-14 moles-% de catalizador alcalino, referido al fenol. Las temperaturas de reacción preferentes se encuentran entre 70°C y 150°C, preferentemente entre 70°C y la temperatura de ebullición, los tiempos de reacción especialmente entre 4 y 48 horas.

15

20

El hidroximetansulfonato se emplea como sal alcalina o alcalinotérrea, preferentemente como sal sódica o potásica.

25

Las soluciones acuosas de los condensados mononucleares así obtenidos tienen, en la mayoría de los casos, un contenido en sólidos de un 40-60 %. Las soluciones se pueden emplear como tales en la ulterior condensación descrita a continuación.

Como los condensados mononucleares tienen una proporción muy alta, es decir, aproximadamente equimolar de sulfonato, los productos de la ulterior condensación poseen una buena solubilidad en agua. En los condensados mononucleares está la molécula de fenol sustituida por regla general por un grupo metanosulfonato, de manera que sólo quedan dos lugares reactivos, que entonces, también cuando, en parte, están sustituidos por grupos metilol, pueden reaccionar en la ulterior condensación a productos lineales con excelentes propiedades de dispersión.

La ulterior condensación de los condensados mononucleares a los productos de la presente invención se efectúa bien con cantidades aproximadamente equimolares de formaldehído, preferentemente 0,8 hasta 1,1 moles de formaldehído por mol de fenol, o con formaldehído y aquellos compuestos nitrogenados que pueden reaccionar como mínimo con 2 moles de formaldehído, empleándose 0,8 - 4,0, preferentemente 0,8-2,0 equivalentes de formaldehído y 0,1 - 2,0, preferentemente 0,1-1,0 equivalentes del compuesto nitrogenado arriba mencionado, en cada caso referido a la cantidad del fenol.

En la ulterior condensación se pueden reunir los participantes en la reacción bien simultáneamente o el condensado mononuclear se hace reaccionar con cantidades más reducidas de formaldehído, preferentemente con

0,2 hasta 1,0 moles durante 1 a 60 minutos a 60°C-150°C, preferentemente hasta la temperatura de ebullición y, a continuación se hace reaccionar con 0,1 - 2,0, preferentemente 0,1 - 1,0 moles de compuesto nitrogenado y, en caso dado, ulterior formaldehído.

5

El compuesto nitrogenado se puede hacer reaccionar también primeramente con formaldehído, especialmente en proporción molar 1:2 y a continuación con el condensado mononuclear.

10

El compuesto nitrogenado metilolado y el condensado de fenol-formaldehído-bisulfito se pueden reunir aquí, en caso dado en solución acuosa, en proporción molar de 0,1 - 2 : 1, preferentemente 0,1 - 1 : 1.

15

La ulterior condensación se puede efectuar en medio acuoso-alcalino, neutro o ácido. Tiene preferencia el medio y la concentración bajo la cual se obtienen los condensados mononucleares.

20

Ejemplos de compuestos nitrogenados son úrea, alquilúreas, carbónamidas, ureídos, ácidos carbamínicos y melaminas. La úrea tiene preferencia.

25

De esta manera se obtienen soluciones acuosas concentradas, estables, que tienen preferentemente un contenido en sólidos de un 40-50 % en peso. Se trata aquí de soluciones transparentes, teñidas de marrón o marrón rojizo, que no poseen propiedades reductoras.

Se pueden evaporar a polvos secos, sueltos, que no son higroscópicos.

5 Una ventaja de los agentes de dispersión así obtenidos en comparación con los agentes de dispersión conocidos, que se preparan por condensación de cresol, formaldehído y sulfito sódico, se encuentra especialmente en la alcalinidad considerablemente más débil de las soluciones. Así se necesita, por ejemplo, en un producto de condensación de cresol/formaldehído al 30 %/sulfito sódico cristalizado en proporción en peso 159:200:209 para la neutralización por g de sustancia seca 30,3 cc de H_2SO_4 0,1-n (determinado por titración potenciométrica) mientras, por ejemplo, en un producto según el ejemplo 1 de esta invención sólo se necesitan 1,5 cc de H_2SO_4 0,1-n por g de sustancia seca. La mencionada alcalinidad fuerte es indeseada, ya que conduce en la neutralización de los productos, antes, durante o después de la aplicación a una precipitación de sal molesta en las agua residuales. Si se intenta condensar el cresol, formaldehído y bisulfito sódico en igual proporción molar como arriba, se obtienen sales insolubles en agua sin capacidad de dispersión. Por lo tanto, el empleo de sulfito sódico es necesario en la preparación de los condensados ya conocidos de cresol, formaldehído, sulfito sódico. Con ello va, sin embargo, siempre ligada una fuerte alcalinidad de los

10

15

20

25

productos.

5 Los compuestos obtenidos según la presente invención son excelentes agentes de dispersión para compuestos inorgánicos u orgánicos, preferentemente para colorantes, por ejemplo, en el teñido de poliésteres. Asimismo son muy bien adecuados como agentes auxiliares para la formación de dispersiones de colorante.

Ejemplo 1

10 94 g de fenol (= 1 mol) y 83,3 g de solución de formaldehído al 36 % (= 1 mol) se calientan con 3 g de lejía sódica al 45 % a 80°C y se agita durante 5 minutos a esta temperatura. Después se agregan 248 g de solución al 42 % de NaHSO₃ (= 1 mol) y se calienta durante 40 minutos hasta hervir. A continuación se agregan otros 15 63,3 g de solución al 36 % de formaldehído (= 1 mol). Se calienta aún durante 6 horas a temperatura de ebullición. Se forma una solución marrón clara con un contenido en sólidos de aproximadamente un 43 %.

20 La comprobación como agente de dispersión se realiza de la manera siguiente: 0,8 g de Resolinscharlach 3 GL (Disperse Red 106) se recubren con 400 cc de agua de 50°C, que contiene 1 g/l de la solución de arriba, bajo agitación y se hace hervir durante 10 minutos. Después se filtra bajo vacío a través de un filtro circular. El

papel de filtro se mantiene claro y no presenta ninguna aglomeración de colorante.

Ejemplo 2

5
10
94 g de fenol (= 1 mol), 134 g de hidroximetan- sulfonato sódico (= 1 mol), 220 cc de H₂O y 7 g de lejía sódica al 45 % (= 0,08 moles) se calientan bajo agitación durante 8 horas hasta hervir. A continuación se le agregan a la solución clara 83,3 g de una solución de formaldehído al 36 % y se agita durante otras 8 horas bajo ebullición. La solución clara, marrón claro, aproximadamente al 41 %, se comprueba como en el ejemplo 1 con respecto a su efecto dispersador. También aquí se mantiene el filtro circular claro y no presenta ninguna aglomeración de colorante.

15 Ejemplo 3

20
94 g de fenol, 75,2 g de formaldehído al 36 % y 3 g de lejía sódica al 45 % se calientan bajo agitación a 80°C y se mantiene así durante 1 hora. Después se agregan 248 g de una solución al 42 % de NaHSO₃ y se calienta durante media hora a 100°C. A continuación se agregan otros 75,2 g de la solución de formaldehído al 36 % y se agita durante 10 minutos a temperatura de ebullición. Se agregan entonces 30 g de úrea y 113 g de la solución

de formaldehído al 36 % y se agita aún durante 6 horas a 100°C. La solución clara, marrón claro, es al 44 %. La comprobación como en el ejemplo 1 se mantiene el filtro circular claro y no presenta ninguna aglomeración de colorante.

5

Ejemplo 4

94 g de fenol y 83,3 g de una solución al 36 % de formaldehído se calientan con 1 g de lejía sódica al 45 % durante 1 hora bajo agitación a 80°C. Después se agregan 248 g de una solución al 42 % de NaHSO₃ y se calienta durante 30 minutos hasta hervir. A continuación se agregan otros 83,3 g de la solución al 36 % de formaldehído y se agita aún durante 8 horas al punto de ebullición. La solución clara, marrón rojizo, es al 43 % aproximadamente y presenta, según la comprobación en el ejemplo 1, un efecto de dispersión muy bueno; el filtro circular se mantiene claro y no presenta ninguna aglomeración de colorante.

10

15

Ejemplo 5

94 g de fenol, 134 g de hidroximetansulfonato sódico, 12 g de lejía sódica al 45 % y 220 g de H₂O se calientan hasta hervir durante 8 horas bajo ebullición. Después se agregan 100 g de una solución al 30 % de

20

formaldehído (= 1 mol). Se mantiene hirviendo durante 15 minutos y a continuación se agregan 30 g de úrea y 50 g de la solución de formaldehído al 30 %. Se mantiene aún durante 6 horas al punto de ebullición y se obtiene una solución clara, marrón claro, aproximadamente al 41 %. La comprobación de la dispersión según el ejemplo 1 presenta un filtro circular claro y ninguna aglomeración de colorante.

Ejemplo 6

94 g de fenol, 101,6 g de formaldehído al 29,5 % y 3 g de lejía sódica al 45 % se calientan bajo agitación a 80°C y se mantiene así durante 30 minutos. Después se agregan 262,5 g de una solución al 39,6 % de NaHSO₃ y se calienta durante media hora al reflujo. En esta solución se vierte ahora a 90°C una mezcla de reacción, que se ha obtenido por reacción de 60 g de úrea, 70 mg de Na₂CO₃ y 203,4 g de formaldehído al 29,5 % a 80°C bajo agitación, durante 30 minutos. Después de esta adición se calienta aún durante 4 horas bajo reflujo. La solución clara, marrón, es aproximadamente del 36 %. En la comprobación como en el ejemplo 1 se mantiene el filtro circular claro y no presenta ninguna aglomeración de colorante.

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

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de fenol, formaldehído y bisulfito, caracterizado porque condensados de fenol-formaldehído-bisulfito mononucleares se hacen reaccionar con formaldehído y, en caso dado, con aquellos compuestos nitrogenados, que son capaces de reaccionar como mínimo con dos moles de formaldehído.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en secuencia arbitraria en una proporción molar entre fenol, formaldehído y bisulfito de 1:0,9-1,1:0,9-1,1 en presencia de un catalizador básico en medio acuoso.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se hacen reaccionar 1 mol de los condensados mononucleares con 0,8-1,1 moles de formaldehído.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar 1 mol de los condensados mononucleares con 0,8-2 moles de formaldehído y 0,1-1 mol de un compuesto nitrogenado que pueda reaccionar como mínimo con 2 moles de formaldehído.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto nitrogenado se emplea úrea.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar 1,0 moles de los condensados mononucleares con 0,1 - 2,0 moles de compuestos nitrogenados metilolados, que contienen como mínimo dos grupos metilol.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque como compuestos nitrogenado metilolado se emplea dimetilolúrea.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los condensados mononucleares se preparan de fenol, formaldehido y bisulfito en presencia de 0,2-3,5 moles-%, referido al fenol, de un catalizador básico.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los condensados mononucleares de fenol e hidroximetanosulfonato en presencia de 7-14 moles-%, referido al fenol, de un catalizador básico.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los condensados mononucleares se preparan a temperaturas entre 40°C y temperatura de ebullición durante un período de 5 minutos hasta 48 horas.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de los condensados mononucleares con formaldehido se efectúa entre 60°C y temperatura de ebullición durante un período de 1 a 20 horas.

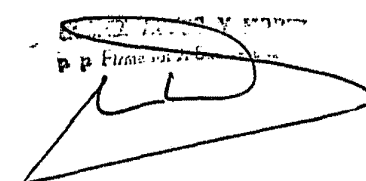
12.- Procedimiento para la obtención de productos de condensación de fenol, formaldehído y bisulfito, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -7 MAR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains some text, including the word "Financiera" at the bottom, but it is mostly obscured by the signature.