

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO	463.064
FECHA DE PRESENTACION	8.10.77

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 41998/76	8.10.76	británica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR FLUIDO

71 SOLICITANTE (S) ALBRIGHT & WILSON LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE P.O. Box 3, Oldbury, Warley, West Midlands - Gran Bretaña
--

72 INVENTOR (ES) Howard Connor, británico y Jean Luc Urbain, francés.
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Se conoce el uso de ácidos alquilbencenosulfónicos
como catalizadores para el fraguado de ligantes resinosos
de los moldes de fundición. Esta invención proporciona mez-
5 clas constituidas por hasta 5 % en peso de agua, hasta 10 %
en peso de ácido sulfúrico y el resto constituido esencial-
mente por una mezcla de ácidos bencenosulfónicos de hasta
12 átomos de carbono, conteniendo dicha mezcla de 20 a 80 %
en peso de ácido bencenosulfónico y de 20 a 80 % en peso to-
10 tal de ácidos alquilbencenosulfónicos de 8 a 9 átomos de
carbono. La nueva mezcla presenta una viscosidad sinérgica-
mente reducida.

COMPENDIO DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a catalizadores de fragua-
do para ligantes resinosos, especialmente para las resinas
utilizadas en la preparación de moldes de fundición.

Es costumbre preparar moldes de fundición a partir
de arena ligada con un sistema resinoso fraguable, v.g.
copolímeros de fenol, resorcinol, y/o urea con formaldehido
20 y/o alcohol furfurílico. Por ejemplo, fenol/formaldehido,
urea/formaldehido, fenol/formaldehido/alcohol furfurílico,
urea/formaldehido/alcohol furfurílico, fenol/urea/formalde-
hido/alcohol furfurílico o resorcinol/alcohol furfurílico.
Nuestra invención es aplicable a todos los sistemas resino-
25 sos fraguables mencionados. El molde solidifica al fraguar
la resina, utilizando la acción de un catalizador de fra-
guado que habitualmente comprende un ácido arilsulfónico de
bajo peso molecular, v.g. un ácido de 6 a 12 átomos de car-
30 bono.

Ha sido común utilizar ácido toluensulfónico o áci-

1 dos xileno- o benceno-sulfónicos en soluciones acuosas a una concentración del 65-70 %. Sin embargo, la velocidad de fraguado mediante dichas soluciones es indeseablemente lenta para ciertas aplicaciones.

5 La presencia de agua reduce la velocidad de fraguado por el catalizador ácido sulfónico. La adición de ácido sulfúrico aumenta la velocidad de fraguado pero también reduce las propiedades de resistencia mecánica del macho acabado.

10 Además de una actividad de fraguado satisfactoria, un catalizador de fraguado de fundición aceptable requiere una fluidez suficiente para ser bombeable y para permanecer fluido durante el almacenamiento. Preferiblemente no debe ser susceptible de cristalización en almacenamiento, incluso a las bajas temperaturas encontradas durante los inviernos crudos.

15 Desgraciadamente, al reducir el contenido en agua de los catalizadores de ácidos sulfónicos actualmente en uso, con objeto de aumentar su actividad, se produce un aumento de la viscosidad a niveles inaceptablemente altos y, en la mayoría de los casos, el catalizador es susceptible de cristalización. El empleo de adelgazantes como metanol y acetona para resolver estos problemas disminuye la velocidad de fraguado, aumenta el precio de coste del catalizador y puede dar lugar a vapores nocivos.

25 Los agentes de fraguado más eficaces en términos generales son los de peso molecular más bajo. Pero estos son también los menos tratables a concentraciones elevadas. El ácido bencenosulfónico anhidro, por ejemplo, es cristalino a temperaturas inferiores a 45°C y las soluciones acuosas de ácido bencenosulfónico solo pueden ser utilizadas en la

30

1 práctica a concentraciones inferiores al 75 % aproximadamen-
te. El ácido toluensulfónico presenta una tendencia similar
a la cristalización a concentraciones altas. Los ácidos xi-
lensulfónico y cumensulfónico, que son menos activos que
5 los ácidos benceno- o toluen-sulfónicos, son menos suscep-
tibles de cristalización pero sus viscosidades a una concen-
tración superior al 90 % son todavía tan altas (v.g. entre
1000 y 20.000 est para el ácido cumensulfónico al 96 % a
20°C) que no son de utilidad práctica a estas concentracio-
10 nes tan elevadas.

Los ácidos sulfónicos de pesos moleculares más altos
son en general insuficientemente activos.

15 Hemos descubierto que utilizando mezclas de ácidos
arilsulfónicos se pueden conseguir algunas de las buenas
propiedades de fraguado de los ácidos de peso molecular más
bajo combinadas hasta cierto punto con los puntos de fusión
más bajos de los ácidos de peso molecular más alto. Sin em-
bargo, la mayoría de estas mezclas son todavía indeseable-
mente viscosas y frecuentemente inestables, con tendencia a
20 la cristalización, especialmente a temperaturas bajas.

Sorprendentemente, hemos descubierto ahora composi-
ciones particulares que combinan una gran actividad con una
fluidez inesperadamente alta y, en la mayoría de los casos,
buena estabilidad.

25 Nuestra invención proporciona catalizadores fluidos
para fraguar ligantes resinosos que contienen hasta 5 % en
peso de agua, hasta 10 % en peso de ácido sulfúrico y el
resto constituido sustancialmente por una mezcla de ácidos
bencenosulfónico y alquilbencenosulfónicos de hasta 12 áto-
30 mos de carbono, conteniendo esta mezcla de 20 a 80 % en peso

1 de ácido bencenosulfónico y de 20 a 80 % en peso total de ácidos alquilbencenosulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono.

5 Preferiblemente nuestras composiciones son sustancialmente anhidras, ya que la presencia de agua suele reducir su estabilidad. Sin embargo, en la práctica, los ácidos sulfónicos comerciales contienen normalmente hasta el 2 % de agua aproximadamente. Nuestros nuevos catalizadores generalmente mantienen una estabilidad adecuada en presencia de hasta el 5 % de agua, aunque se prefiere menos de un 4 % y todavía mejor menos de un 3 %.

10 El ácido sulfúrico aumenta la estabilidad de estos nuevos catalizadores pero las proporciones grandes de ácido sulfúrico producen un debilitamiento de los machos fraguados. Por esta razón, preferimos una proporción de ácido sulfúrico inferior al 10 % y todavía mejor del 0,5 al 5 %, v.g. 1 a 3 %.

15 El ácido bencenosulfónico es un constituyente esencial de nuestros nuevos catalizadores. Parece que presenta un sinergismo especial en combinación con los ácidos sulfónicos C_8 y C_9 (como los ácidos xilensulfónico y cumensulfónico) que no se ha observado con ninguna otra mezcla de ácidos sulfónicos y que da lugar a una fluidez inesperadamente alta y, en la mayoría de los casos, a una estabilidad satisfactoria.

20 Las proporciones de ácido bencenosulfónico inferiores al 20 % del peso de los ácidos sulfónicos totales suelen producir una escasa estabilidad, especialmente cuando la proporción de agua es alta, y una viscosidad relativamente elevada y son menos activos que las composiciones preferidas de esta invención. Preferiblemente, la cantidad de ácido

25

30

1 bencenosulfónico es superior al 30 %.

5 Las proporciones superiores al 80 % comunican una estabilidad relativamente escasa a temperaturas bajas. Para la mayoría de los fines, esta cantidad es habitualmente inferior al 70 %, especialmente cuando el resto de la mezcla activa está constituido por un solo isómero del xileno. Preferimos por lo tanto que las composiciones de esta invención contengan como mínimo un 30 % y todavía mejor como mínimo un 40 % de ácido bencenosulfónico, calculado sobre el peso de los ácidos sulfónicos totales, típicamente de 40 a 60 %, v.g. 45 a 55 %.

15 Todos los ácidos sulfónicos C_8 y C_9 presentan un sinergismo específico con el ácido bencenosulfónico. Si la mezcla de ácidos sulfónicos contiene menos de un total del 20 % en peso de ácidos sulfónicos C_8 y C_9 , la estabilidad del catalizador a temperaturas bajas es inadecuada. Las concentraciones de ácidos sulfónicos C_8 y C_9 superiores al 80 % dan lugar a poca estabilidad en presencia de grandes concentraciones de agua, elevada viscosidad y actividad relativamente baja. Preferiblemente, las composiciones de esta invención contienen un total de 30 a 70 % de ácidos sulfónicos C_8 y/o C_9 , calculado sobre el peso de la mezcla de ácidos sulfónicos totales. Preferiblemente, la proporción de ácidos sulfónicos C_8 y/o C_9 es de 40 a 60 % y convenientemente la proporción de ácido bencenosulfónico es como mínimo ocho veces y todavía mejor como mínimo diez veces la proporción de agua.

25
30 Los ácidos sulfónicos C_8 y C_9 preferidos son, respectivamente, la mezcla comercial de isómeros C_8 vendida bajo el nombre de "ácido xilensulfónico" y ácido cumensulfónico

1 es decir, ácido isopropilbencenosulfónico). El ácido xilen-
sulfónico comercial normalmente contiene, además de los orto-
meta- y para-xilenos sulfonados, una pequeña proporción
5 (v.g. 20 %) de ácido etilbencenosulfónico. El ácido etil-
bencenosulfónico solo es un agente sinérgico especialmente
eficaz con el ácido bencenosulfónico pero es menos asequi-
ble comercialmente que el llamado "ácido xilensulfónico".
En general, se prefieren las mezclas de isómeros C₈ a los
isómeros xilénicos puros, tanto desde el punto de vista del
10 precio de coste como de su eficacia. Los isómeros xilénicos
también presentan problemas de cristalización prematura
cuando la proporción de ácido bencenosulfónico es superior
al 65 % en peso aproximadamente.

15 No excluimos la presencia en la mezcla de ácidos sul-
fónicos de proporciones minoritarias, v.g. inferiores al
50 % del total, preferiblemente inferiores al 30 %, de áci-
do toluensulfónico o de un ácido superior, como, por ejem-
plo, ácidos arilsulfónicos C₁₀. Sin embargo, el ácido to-
luensulfónico suele reducir la estabilidad de la composi-
20 ción y en proporciones superiores a alrededor del 30 % pue-
de producir cristalización. Por lo tanto, preferimos que
nuestras composiciones estén esencialmente exentas de ácido
toluensulfónico. Los ácidos C₁₀ y superiores suelen presen-
tar puntos de fusión altos y no son fácilmente incluidos
25 en las formulaciones fluidas de acuerdo con esta invención;
sin embargo, no se excluye su presencia en proporciones mi-
noritarias. Los catalizadores de nuestra invención contienen
normalmente una pequeña cantidad, v.g. hasta el 4 %, de sul-
fonas y sulfonas sulfonadas que se encuentran comúnmente co-
30 mo impurezas en los ácidos sulfónicos comerciales y que no

1 se ha hallado que sean perjudiciales para nuestra invención.

5 Las composiciones de esta invención pueden prepararse mezclando ácido bencenosulfónico comercial, por ejemplo con ácidos xilensulfónico y/o cumensulfónico comerciales o alter-
nativamente sulfonando una mezcla apropiada de hidrocarburos
aromáticos C₆₋₁₂ por ejemplo con ácido sulfúrico, ácido sul-
fúrico fumante o trióxido de azufre, empleando las técni-
cas de sulfonación corrientes. Sin embargo, es preferible
preparar las composiciones por reacción de benceno con un
10 exceso del agente sulfonante y después agregar los alquil-
bencenos junto con cualquier agente sulfonante adicional
requerido para completar la reacción.

15 Las composiciones de esta invención pueden utilizar-
se para fraguar diversos ligantes resinosos, incluidos los
sistemas resinosos fraguables antes citados, especialmente
polímeros de fenoles con aldehidos como formaldehido, v.g.
resinas del tipo de resol. Son especialmente adecuados para
uso en los procesos rápidos de fundición con machos, como,
por ejemplo, el descrito en la patente británica 1.441.572.
20 Típicamente el catalizador puede agregarse en proporciones
comprendidas entre 10 y 80 % y preferiblemente entre 20 y
60 %, v.g. 30 a 50 % sobre el peso de la resina. La resina
puede mezclarse típicamente con arena en proporciones de
0,25 a 10 % en peso y preferiblemente de 0,5 a 5 %, v.g.
25 1 a 2 %.

La invención es ilustrada mediante los siguientes
ejemplos:

30 Se prepara una serie de composiciones catalíticas
mezclando ácido bencenosulfónico con ácido cumensulfónico

1 comercial en las proporciones indicadas en la siguiente
Tabla I:

TABLA I

Ejemplo	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5
5 Relación ponde- ral benceno/cu- meno	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
Peso molecular	168,5	172,5	176,5	180,5	185,2
Acidez total	100,7	99,3	98,7	98,7	98,5
H ₂ SO ₄	1,46	1,01	0,8	0,65	0,6
10 Acido sulfónico	95,7	95,8	95,9	96,3	95,9
Sulfonas	1,5	1,7	0,5	1,6	1,6
Contenido en agua	1,17	1,05	1,95	0,75	1,19
Viscosidad (cst) a 20°C	93	113	130	176	238

15 Los valores de la viscosidad citados pueden compararse con los del ácido bencenosulfónico que es cristalino por debajo de 45°C y el ácido cumensulfónico que tiene una viscosidad comprendida entre 1000 y 2000 cst a una concentración del 96 % a 20°C.

20 Se determinó la estabilidad de las composiciones a diversas temperaturas en presencia de agua añadida, encontrándose los resultados obtenidos en la siguiente Tabla II.

25

30

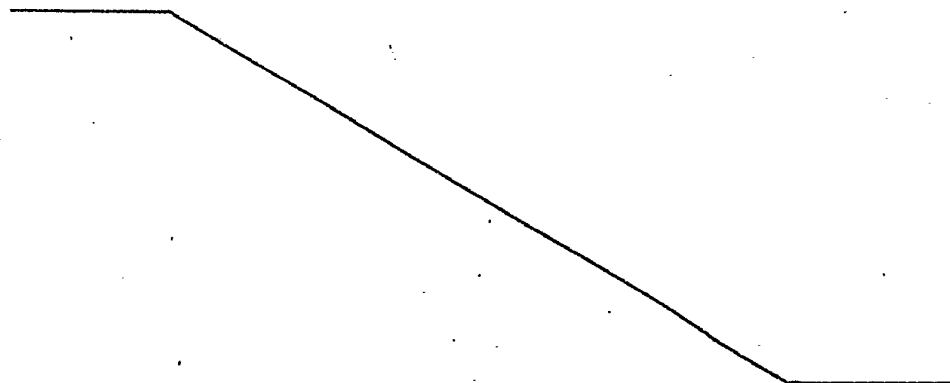


TABLA II

	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
1	Ejemplo				
	Estabilidad a -2°C	No se produce cristalización			
	Estabilidad a -18°C	cristaliza al cabo de 24 horas	No se produce cristalización		
5	+ 0,5% H_2O , temperatura ambiente	cristaliza al cabo de 48 horas	No se produce cristalización		
	+ 2% H_2O , temperatura ambiente	No se produce cristalización			
10	+ 2% H_2O a -2°C	no cristaliza al cabo de 3 días	se inicia la cristalización al cabo de 3 días	se inicia la cristalización al cabo de 3 días	cristaliza al cabo de 3 días
	+ 3% H_2O , temperatura ambiente	No se produce cristalización al cabo de 3 días	No se produce cristalización al cabo de 3 días		cierta cristalización al cabo de 24 horas
15	+ 3% H_2O a -2°C	cierta cristalización al cabo de 3 días	no se produce cristalización al cabo de 2 días	se inicia la cristalización al cabo de 1 hora	cristalización inmediata
	+ 5% H_2O , temperatura ambiente	cristalización al cabo de 24 horas	cristalización al cabo de 24 días	cristalización al cabo de 3 horas	cristalización inmediata
20					
25					
30					

1

Ejemplo

Nº 1

Nº 2

Estabilidad a -2°C

← No

Estabilidad a -18°C

cristaliza al
cabo de 24 ho
ras cristaliza
cabo de 4
ras

5

+ 0,5% H_2O , tempera
tura ambiente

← No

+ 2% H_2O , tempera
tura ambiente

← No

10

+ 2% H_2O a -2°C

no cristaliza
al cabo de 3
días no crista
al cabo
días

+ 3% H_2O , temperatu
ra ambiente

← No se produce c

15

+ 3% H_2O a -2°C

cierta crista
lización al ca
bo de 3 días cristali
al cabo
días

+ 5% H_2O , temperatu
ra ambiente

cristalización
al cabo de 24
horas cristali
al cabo
horas

20

25

50

TABLA II

<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2</u>	<u>Nº 3</u>	<u>Nº 4</u>	<u>Nº 5</u>
No se produce cristalización →				
staliza al o de 24 ho	cristaliza al cabo de 48 ho ras	No se produce cristalización		
No se produce cristalización →				
No se produce cristalización →				
cristaliza cabo de 3 s	no cristaliza al cabo de 3 días	se inicia la cristalización al cabo de 3 días	se inicia la cristalización al cabo de 3 días	cristaliza al cabo de 3 días
No se produce cristalización al cabo de 3 días →				cierta cristali zación al cabo de 24 horas
erta crista zación al cá de 3 días	cristalización al cabo de 2 días	no se produce cristalización	se inicia la cristalización al cabo de 1 hora	cristalización inmediata
stalización cabo de 24 ras	cristalización al cabo de 24 horas	cristalización al cabo de 3 días	cristalización al cabo de 5 horas	cristalización inmediata

1

Se determinó la actividad de las composiciones mezclando 3 kg de arena con el catalizador (40 % calculado sobre el peso de la resina) durante 1 minuto, después mezclando durante 1 minuto más con la resina de resol (viscosidad = 300 cps, pH = 6-6,4, sólidos = 76-78 %) en una proporción del 1,2 % sobre el peso de arena. La duración en banco (el periodo durante el cual la mezcla permanece manejable) y el tiempo de desmoldeo (cuando el macho o molde es autoportable) fueron determinados y registrados en la siguiente Tabla III, en comparación con los resultados para los ácidos toluensulfónico y bencenosulfónico acuosos.

5

10

15

20

25

30

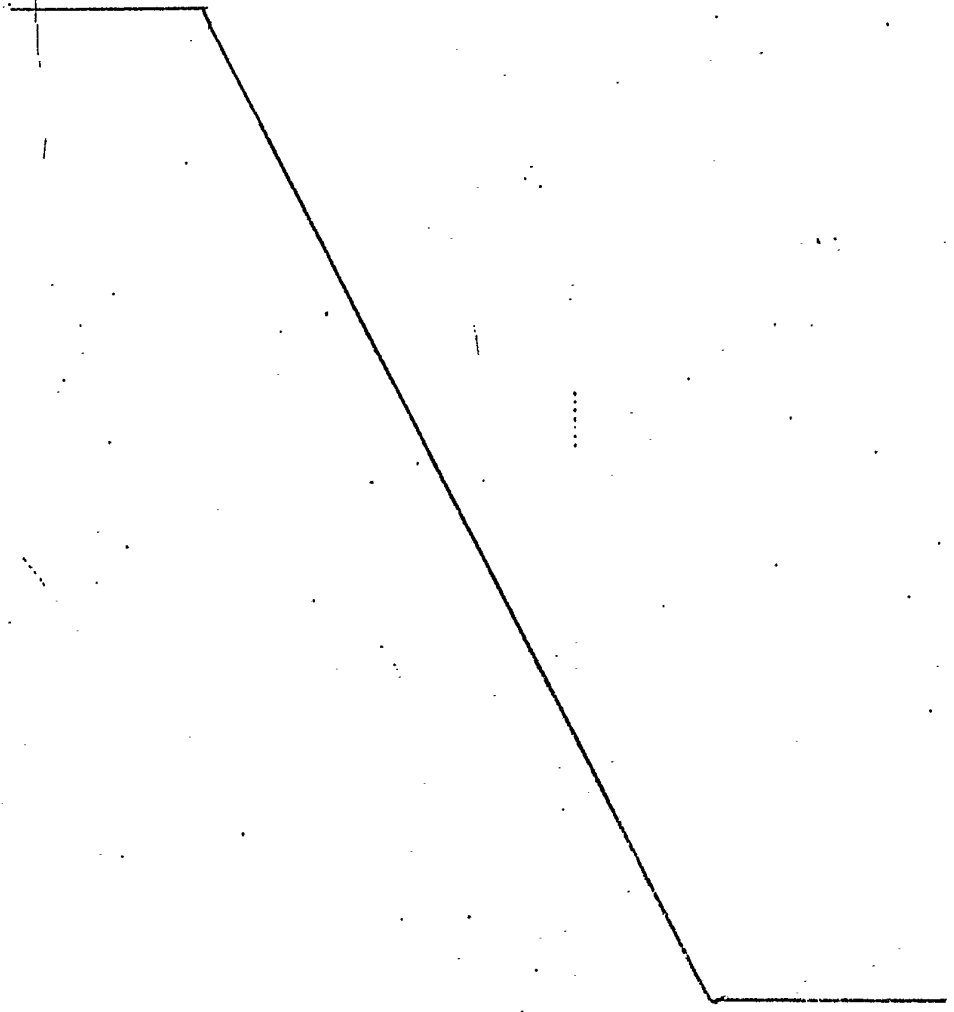


TABLA III

Ejemplo	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	ácido toluensulfónico al 65% en agua	ácido benzensulfónico al 72% en agua
Duración en banco	1 min.	1 min.	1,5 min.	2 min.	2,5 min.	6 minutos	5 minutos
Tiempo de desmoldeo	8 min.	8 min.	11 min.	14 min.	15 min.	40 minutos	30 minutos

Se prepararon mezclas de ácido benzensulfónico con ácido xilensulfónico comercial. Sus propiedades se encuentran en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

Ejemplo	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12
Benceno/xileno	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20
Viscosidad (cst) a 20°C	620	390		192		108	85
Estabilidad al cabo de 1 semana	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C

Para poner de manifiesto la estabilidad y las propiedades de las mezclas de ácido benzensulfónico con isómeros individuales C₈, se prepararon mezclas a partir de los ácidos citados en la Tabla V:

TABLA V

	benceno	etilbenceno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
Viscosidad a 20°C (cs)	crystalino	207	3.100	34.300	6.600
% H ₂ O	1,8	1,0	1,3	0,35	0,45
% ingrediente activo	94,5	98,1	97,2	96,0	97,5
% H ₂ SO ₄	2,02	0,4	1,1	1,9	0,8

1

TAE

<u>Ejemplo</u>	<u>Nº 1</u>	<u>Nº 2</u>	<u>Nº 3</u>	<u>Nº 4</u>
Duración en banco	1 min.	1 min.	1,5 min.	2 min.
Tiempo de desmol- deo	8 min.	8 min.	11 min.	14 min.

5

Se prepararon mezclas de ácido bencenosulfónico
encuentran en la siguiente Tabla IV.

TAE

10

<u>Ejemplo</u>	<u>Nº 6</u>	<u>Nº 7</u>	<u>Nº 8</u>
Benceno/xileno	20/80	30/70	40/60
Viscosidad (cst) a 20°C	620	390	
Estabilidad al cabo de 1 semana	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C

15

Para poner de manifiesto la estabilidad y las pr
isómeros individuales C₈, se prepararon mezclas a parti

TAE

20

	<u>benceno</u>	<u>etilbence</u>
Viscosidad a 20°C (cs)	cristalino	207
% H ₂ O	1,8	1,0
% ingrediente activo	94,5	98,1
% H ₂ SO ₄	2,02	0,4

25

30

TABLA III

<u>Nº 2</u>	<u>Nº 3</u>	<u>Nº 4</u>	<u>Nº 5</u>	<u>ácido toluensulfónico al 65% en agua</u>	<u>ácido bencenosulfónico al 72% en agua</u>
1 min.	1,5 min.	2 min.	2,5 min.	6 minutos	5 minutos
8 min.	11 min.	14 min.	15 min.	40 minutos	30 minutos

de ácido bencenosulfónico con ácido xilensulfónico comercial. Sus propiedades se dan en la Tabla IV.

TABLA IV

<u>Nº 6</u>	<u>Nº 7</u>	<u>Nº 8</u>	<u>Nº 9</u>	<u>Nº 10</u>	<u>Nº 11</u>	<u>Nº 12</u>
20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20
620	390		192		108	85
estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C	estable a -20°C

Para probar la estabilidad y las propiedades de las mezclas de ácido bencenosulfónico con ácido xilensulfónico se prepararon mezclas a partir de los ácidos citados en la Tabla V:

TABLA V

<u>benceno</u>	<u>etilbenceno</u>	<u>o-xileno</u>	<u>m-xileno</u>	<u>p-xileno</u>
cristalino	207	3.100	34.300	6.600
1,8	1,0	1,3	0,35	0,45
94,5	98,1	97,2	96,0	97,5
2,02	0,4	1,1	1,9	0,8

1 Los siguientes Ejemplos 13 a 32 se prepararon mez-
 clando el ácido bencenosulfónico en proporciones de 70/30,
 60/40, 50/50, 40/60 y 30/70 con cada uno de los cuatro áci-
 dos C₈. Las viscosidades y proporciones de agua de los Ejem-
 5 plos 13 a 32 se encuentran en la Tabla VI:

TABLA VI

	<u>70/30</u>	<u>60/40</u>	<u>50/50</u>	<u>40/60</u>	<u>30/70</u>
1) Ejemplos de benceno/etil benceno	13	14	15	16	17
10 Viscosidad (cs)	79	89	101	113	134
H ₂ O, %	1,56	1,48	1,4	1,32	1,24
2) Ejemplos de benceno/o-xileno	18	19	20	21	22
15 Viscosidad	125	180	277	434	671
H ₂ O, %	1,65	1,6	1,55	1,5	1,45
3) Ejemplos de benceno/p-xileno	23	24	25	26	27
20 Viscosidad	127	195	287	445	700
H ₂ O, %	1,4	1,26	1,13	1,0	0,9
4) Ejemplos de benceno/m-xileno	28	29	30	31	32
25 Viscosidad	179	272	451	898	1800
H ₂ O, %	1,36	1,22	1,08	0,93	0,8

Estos resultados indican que en todos los ejemplos, se observa una mejora sinérgica sustancial de la viscosidad.

30 Todos los Ejemplos 13 a 32 se sometieron a pruebas de estabilidad, a 20°C y a -16°C. Las muestras de los

1 Ejemplos 18, 23, 28 y 29 cristalizaron a 20°C en 4 días pero
 el resto eran todavía líquidas al cabo de 2 meses. Las mues-
 tras que cristalizaron eran las que contenían 70 % de ácido
 5 bencenosulfónico con 30 % de ácido orto, meta o para-xilen-
 sulfónico y 60 % de ácido bencenosulfónico con 40 % de áci-
 do meta-xilensulfónico. Esto indica que, en mezcla con los
 isómeros xilénicos puros, la proporción del ácido benceno-
 sulfónico no debe pasar del 60 % de la mezcla activa y pre-
 feriblemente no debe pasar del 50 %. Las mezclas con ácido
 10 etilbencenosulfónico eran estables a la temperatura ambiente
 en todas las proporciones ensayadas. Los resultados de los
 ensayos a -16°C se encuentran en la Tabla VII:

TABLA VII

Muestra Nº	24 horas	48 horas	3 días	7 días	3 semanas	2 meses
13	-	crista- liza				
14	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	cristali- zación inmedia- ta.	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	crista- liza	-
23	cristali- zación inmedia- ta.	-	-	-	-	-

TABLA VII (continuación)

Muestra Nº	24 horas	48 horas	3 días	7 días	3 semanas	2 meses	
1	24	-	-	-	cristali za		
5	25	-	-	-	-	-	
	26	-	-	-	-	-	
	27	-	-	-	-	-	
	28	crista- lización inmedia- ta.					
10	29	cristali zación inmedia- ta.					
	30	-	-	-	-	-	
	31	-	-	-	-	-	
15	32	-	-	-	cristali za	-	

20 Para determinar el efecto del ácido toluensulfónico, se prepararon muestras agregando ácido toluensulfónico en unas proporciones de 5, 10, 15, 20 y 50 % de la mezcla activa total al ácido bencenosulfónico, a mezclas 50/50 de ácido bencenosulfónico con ácido xilensulfónico comercial y con ácido cumen-sulfónico respectivamente y a una mezcla 1:1:1 de ácidos bencenosulfónico, xilensulfónico comercial y cumensulfónico.

25 En mezcla con el ácido bencenosulfónico anterior, el ácido toluensulfónico produce una cristalización rápida. En presencia de los otros ácidos, la adición de ácido toluensulfónico aumenta la viscosidad de cada muestra ligeramente y presenta ciertos indicios de inestabilidad a una proporción del 50 %.

30

1 Comparativamente, las mezclas de ácidos toluen/bence
no-sulfónicos eran inestables mientras que las mezclas de
xilen/cumen-, toluen/xilen-, toluen/cumen- y toluen/xilen/
cumen-sulfónicos eran todas demasiado viscosas para uso co
5 mercial en ausencia de adelgazantes orgánicos.

En resumen, la patente de invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un método para la preparación de un catalizador -
fluido para fraguar ligantes resinosos que está constituido
por hasta 5 % en peso de agua, hasta 10 % en peso de ácido
sulfúrico y el resto sustancialmente por una combinación de
ácido bencenosulfónico y ácidos alquilbencenosulfónicos -
15 conteniendo hasta 12 átomos de carbono, conteniendo esta com
binación de 20 a 80 % en peso de ácido bencenosulfónico y
de 20 a 80 % en peso de ácidos alquilbencenosulfónicos de
8 a 9 átomos de carbono cuyo método consiste en hacer reac-
20 cionar benceno con un exceso estequiométrico de un agente
sulfonante, añadir un alquilbenceno de 8 ó 9 átomos de car
bono en cantidad suficiente para proporcionar la cantidad
apropiada del correspondiente ácido sulfónico en el produc
to final, junto con agente sulfonante suficiente para com
pletar sustancialmente la sulfonación de los hidrocarburos.

25 2. Un método según la reivindicación 1, donde el agen
te sulfonante es ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante
o trióxido de azufre.

3. Un método según la reivindicación 1, donde el ca
talizador contiene menos del 3 % en peso de agua.

30 4. Un método según cualquiera de las precedentes rei
vindicações, donde el catalizador contiene de 0,5 a 5 %

1 de ácido sulfúrico.

5 5. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde el catalizador contiene como mínimo un 30 % en peso de ácido bencenosulfónico, calculado sobre el peso total de los ácidos sulfónicos.

6. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la proporción de ácido bencenosulfónico es inferior al 70 % del peso total de los ácidos sulfónicos.

10 7. Un método según la reivindicación 6, donde la proporción de ácido bencenosulfónico es de 40 a 60 % del peso total de ácidos sulfónicos.

15 8. Un método según la reivindicación 7, donde la proporción de ácido bencenosulfónico es de 45 a 55 % del peso total de ácidos sulfónicos.

9. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la proporción total de ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono es de 30 a 70 % del peso total de ácidos sulfónicos.

20 10. Un método según la reivindicación 9, donde la proporción total de ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono es de 40 a 60 % del peso total de ácidos sulfónicos.

25 11. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde la proporción de ácido bencenosulfónico es como mínimo ocho veces la proporción de agua.

12. Un método según la reivindicación 11, donde la proporción de ácido bencenosulfónico es como mínimo diez veces la proporción de agua.

30 13. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde los ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos

1 de carbono están constituidos sustancialmente por ácido xilensulfónico comercial definido anteriormente.

5 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde los ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono están constituidos sustancialmente por ácido cumensulfónico.

10 15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde los ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono están constituidos por una mezcla de ácido cumensulfónico y ácido xilensulfónico comercial definido anteriormente.

15 16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde los ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono están constituidos esencialmente por ácido etilbenzenosulfónico.

20 17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde los ácidos sulfónicos de 8 a 9 átomos de carbono constituyen del 40 al 60 % del peso total de ácidos sulfónicos y comprenden sustancialmente por lo menos uno de los isómeros del ácido xilensulfónico.

18. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, donde los ácidos sulfónicos comprenden hasta el 50 % en peso de ácido toluensulfónico.

25 19. Un método según la reivindicación 18, donde la proporción de ácido toluensulfónico es inferior al 30 % del peso total de los ácidos sulfónicos.

30 20. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que contiene una proporción minoritaria de ácidos sulfónicos de 10 a 12 átomos de carbono.

21. Se reivindica por último como objeto sobre el

1 que ha de recaer la patente de invención que se solicita:
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR FLUIDO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente memoria dewcriptiva que consta de diecinueve pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 8 Octubre 1977
BERNARDO UNGRIA
p.p.



10

15

20

25

30