

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1999

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

DIESE PRÜFUNGSAUFGABE ENTHÄLT:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------|
| * SCHREIBEN DES MANDANTEN | 99/A(C)/D/1-7 |
| * DOKUMENT I (STAND DER TECHNIK) | 99/A(C)/D/8-9 |
| * DOKUMENT II (STAND DER TECHNIK) | 99/A(C)/D/10-12 |

SCHREIBEN DES MANDANTEN

Sehr geehrte Damen und Herren,

wir haben neuartige synthetische Gerbstoffe erfunden. Synthetische Gerbstoffe werden oft als Syntane bezeichnet. Die Syntane, die bisher zum Gerben von Tierhäuten verwendet wurden, sind - was das Gerbverfahren und oft auch die damit bewirkten Ledereigenschaften betrifft - noch verbesserungsbedürftig. Wichtige Ledereigenschaften sind z. B. Weichheit, Fülle, Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit. Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften werden in der Lederindustrie eine Reihe von Zusatzstoffen einzeln oder kombiniert verwendet, wie etwa Fette, Öle, Schmiermittel, Farben, Wachse und Lacke. Diese Behandlungen dienen bekanntlich dazu, Fäulnisbildung und Verwesung unter feuchten Bedingungen zu verhindern und bestimmte Eigenschaften des Leders herbeizuführen, zu verbessern oder gezielt zu steuern. Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche Lederarten mit breitgefächerten Eigenschaften herstellen.

Die Häute erfahren die übliche Vorbehandlung, soweit für den jeweiligen Ursprung der Haut und das gewünschte Ledererzeugnis notwendig. Dann werden sie im Hinblick auf eine effiziente Verarbeitungsgeschwindigkeit und Qualität üblicherweise mit wässrigen Lösungen von Gerbstoffen unter sauren Bedingungen behandelt. Die Gerbstoffe wandeln die Proteine in den Häuten in vernetztes Ledermaterial um. Stabile wässrige Lösungen der Gerbstoffe sind die Voraussetzung für effizientes Gerben bzw. Nachgerben. Unter keinen Umständen darf es beim Verwenden dieser Lösungen zu Ausfällungen kommen, weil diese entweder auf oder in den Häuten entstehen und Unregelmäßigkeiten verursachen können und sich aus dem Leder nur sehr schwer entfernen lassen. Kurz: Ausfällungen mindern die Lederqualität.

Unsere Erfindung betrifft besondere Syntane, die wirkungsvoll zum Gerben von Tierhäuten oder zur Modifizierung (d. h. zum Nachgerben) von Leder eingesetzt werden können, das beispielsweise bereits chromgegerbt wurde. Unsere Syntane werden den oben genannten Erfordernissen gerecht. Darüber hinaus bieten sie den Vorteil, daß sie auf handelsüblichen Ausgangsverbindungen beruhen, die bereits zu diesem Zweck verwendet werden.

Ähnlich wie andere bekannte Syntane sind unsere Mittel sulfonierte Polykondensationsprodukte, die aus Hydroxyarylsulfonen, aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd erhalten werden. Vorhandensein und Stellung etwaiger niederer Alkylsubstituenten in den aromatischen Komponenten sind ohne Belang,

solange die Produkte nicht vor oder während der Benutzung auskristallisieren oder aus ihrer wässrigen Lösung ausfallen.

Für den Fall, daß Sie mit den diversen in diesem Schreiben erwähnten Verbindungen nicht vertraut sind, möchten wir die allgemeinen Strukturen solcher Verbindungen kurz erläutern. In den entsprechenden Strukturformeln bezieht sich **Ar** jeweils auf eine nicht substituierte bzw. eine substituierte Arylgruppe.

Verbindungen des Typs **Ar-OH** werden als Hydroxyarylverbindungen oder Phenole bezeichnet, z. B. Phenol (Hydroxybenzol) selbst: C_6H_5OH . Aromatische Sulfonsäuren haben die allgemeine Strukturformel **Ar-SO₃H**, aromatische Sulfone sind Verbindungen mit der allgemeinen Strukturformel **Ar-SO₂-Ar**. Sulfate weisen das Anion mit der Formel SO_4^{2-} auf, das Sulfitanion hat die Formel SO_3^{2-} . Wenn wir von "teilweise sulfoniertem" oder "teilsulfoniertem Phenol" sprechen, meinen wir Gemische aus dem ursprünglich eingesetzten Phenol, das nicht abreagiert hat, und der Hydroxyphenylsulfonsäure (= Hydroxybenzolsulfonsäure), die durch Umsetzung des Phenols mit Schwefelsäure gebildet werden kann.

Bevor wir uns wieder unserer Erfindung zuwenden, seien hier für Sie noch einige zusätzliche Erläuterungen zu verschiedenen polycyclischen aromatischen Ringsystemen hinzugefügt: Polycyclische aromatische Verbindungen umfassen mindestens zwei aromatische (z. B. Benzol-) Ringe, die direkt miteinander verbunden sind. Die einfachste "unkondensierte" Verbindung dieser Art ist Biphenyl ($C_6H_5-C_6H_5$, ein C-Atom des ersten Rings ist an ein C-Atom des anderen gebunden). "Kondensierte" polycyclische aromatische Verbindungen umfassen mindestens zwei aromatische Ringe, die zwei benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam haben, z. B. Naphthalin ($C_{10}H_8$, zwei Sechsecke mit einer gemeinsamen Kante).

Die zur Herstellung unserer Syntane verwendeten Sulfone werden aus Hydroxyaryl-Verbindungen hergestellt, etwa aus Phenol sowie aus Phenolen, die mit niederem Alkyl substituiert sind. Typische Beispiele sind Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und Biskresolsulfone. Eine überschüssige Menge der Hydroxyaryl-Verbindung wird bei erhöhten Temperaturen mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt. Je nach Molverhältnis von Phenol und Schwefelsäure kann als Nebenprodukt etwas sulfoniertes Phenol anfallen (in der Regel in Form von Hydroxyphenylsulfonsäure). Das Rohprodukt wird dann mehr oder weniger neutralisiert und kann gereinigt werden, um zu verhindern, daß bestimmte Mengen der restlichen Hydroxyarylverbindung und des Nebenprodukts überschritten werden. Diese Herstellung ist bereits bekannt.

Der zweite Ausgangsstoff sind aromatische Sulfonsäuren, insbesondere solche, die von polycyclischen aromatischen Verbindungen abgeleitet sind. Bevorzugt werden Mischungen dieser Verbindungen, in denen mindestens ein Bestandteil von unkondensierten und mindestens ein weiterer von kondensierten polycyclischen aromatischen Verbindungen abgeleitet sind. Typische Beispiele für die erste Art sind Biphenylsulfonsäuren, Terphenylsulfonsäuren und Quaterphenylsulfonsäuren, d. h. Phenylsulfonsäuren, in denen das Phenyl einen oder mehrere Phenylsubstituenten hat. Beispiele für die zweite Art sind Sulfonsäuren, die sich von Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren ableiten.

Es kann jede handelsübliche Form von Formaldehyd verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Formaldehyd (CH_2O) abgibt, z. B. auch Paraformaldehyd.

Im folgenden wird eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens beschrieben. Die im folgenden genannten Bereiche der Molverhältnisse, Temperaturen und sonstigen Bedingungen gelten für alle Ausführungsformen unserer Erfindung. Um noch bessere Ergebnisse zu erzielen, muß man die Bedingungen natürlich für jede Kombination der Ausgangsverbindungen innerhalb der angegebenen Bereiche optimieren. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die Analyse von Proben verfolgen, die der Reaktionsmischung entnommen werden; so kann festgestellt werden, wann die Umwandlung abgeschlossen ist oder einen zufriedenstellenden Wert erreicht hat. All dies ist in der Fachwelt bekannt.

Nach einem bekannten Verfahren kann man zur Herstellung des Sulfons Phenol bei Temperaturen von 165 bis 200 °C in einem geschlossenen Reaktionsgefäß mit konzentrierter Schwefelsäure umsetzen. Im allgemeinen genügt eine Temperatur von 170 bis 175 °C. Die Reaktion wird gestoppt, wenn der Säuregehalt auf ca. 10 % der vorgelegten Menge gefallen ist, indem man z. B. restliches Phenol (bei vermindertem Druck) abdestilliert und abkühlen läßt. Die restliche Schwefelsäure wird neutralisiert, indem die Reaktionsmischung langsam in eine wässrige alkalische Lösung gegeben wird, bis ein pH-Wert von 4 bis 7 erreicht ist. Ein Teil des Wassers in der wässrigen Lösung verdunstet dabei. Nach dem Abkühlen ist das Rohprodukt eine dispergierte Mischung aus Bis-(hydroxyphenyl)-sulfon, etwas teilsulfoniertem Phenol und anorganischem Sulfat. Das Sulfon läßt sich leicht aus der Reaktionsmischung gewinnen, da es der am wenigsten lösliche Bestandteil ist. Um das Sulfon, hauptsächlich Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, in einer befriedigenden Ausbeute zu erhalten, wird Phenol der Schwefelsäure in einem Molverhältnis von etwa (2 bis 2,5):1 zugegeben.

Die aromatische Sulfonsäurekomponente wird hergestellt, indem man eine Mischung aus Naphthalin und der schweren Fraktion industrieller Biphenylproduktion, die im wesentlichen aus Terphenyl besteht, bei Temperaturen von 130 bis 170 °C mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert. Das Ende dieser Reaktion läßt sich durch Prüfung der Wasserlöslichkeit von Proben, die der Reaktionsmischung entnommen werden, problemlos ermitteln. Die Sulfonsäuren sind - im Gegensatz zu den aromatischen Ausgangsstoffen - vollständig wasserlöslich. Nach der Reaktion wird der pH-Wert der Reaktionsmischung mit einer basischen Verbindung auf 3 bis 6 eingestellt. Das Produkt kann isoliert werden.

Die so erhaltenen Sulfonsäure- und Sulfon-Komponenten werden in den unten genannten Mengen in ein Reaktionsgefäß gegeben. Dann wird unter Rühren eine wässrige Formaldehydlösung hinzugefügt, die in der Regel 20 bis 40% Formaldehyd enthält. Die Molmengen der Reaktionspartner pro 1 Mol der unkondensierten polycyclischen aromatischen Sulfonsäure (a) in der Reaktionsmischung sollten anfänglich wie folgt betragen:

b) die kondensierte polycyclische aromatische Sulfonsäure	0,2 bis 2 (vorzugsweise 0,5 bis 1,6)
c) das Sulfon	0,3 - 2 (vorzugsweise 0,5 bis 1,5)
d) Formaldehyd	0,65 - 5,5 (vorzugsweise 0,7 bis 3,5)
e) Phenol und Hydroxyphenylsulfonsäure (als eine Menge ausgedrückt)	0 bis 1, (vorzugsweise weniger als 0,1).

Das Gemisch wird auf mindestens 60 °C, aber nicht bis zum Siedepunkt erhitzt, und zwar in der Regel für eine Dauer von 10 Minuten bis 3 Stunden. Vorzugsweise läßt man die Reaktion 30 Minuten bis 2 Stunden lang im Temperaturbereich von 80 °C bis knapp unterhalb des Siedepunkts des Gemischs ablaufen.

Bei Abwesenheit der kondensierten polycyclischen aromatischen Sulfonsäure (b), neigen die unkondensierte polycyclische aromatische Sulfonsäure (a) und das Sulfon (c) dazu, mit Formaldehyd (d) zu inhomogenen, teilweise wasserunlöslichen Produkten zu kondensieren. Wie oben angegeben, machen unlösliche Anteile das Produkt für unsere Zwecke ungeeignet. Unlösliches wird oft auch erhalten, wenn in der Reaktionsmischung teilweise sulfoniertes Phenol (e) vorhanden ist. Um dieses Risiko zu vermindern, sollte die Menge des teilweise sulfonierten Phenols (e), soweit vorhanden, nicht größer sein als die halbe Menge des kondensierten polycyclischen aromatischen Bestandteils (b), und gleichzeitig sollte

Formaldehyd (d) in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das ursprüngliche Molverhältnis des Aldehyds zum teilsulfonierten Phenol (e) mindestens etwa 1,25:1 beträgt.

Die oben genannten Ausfällungen können beispielsweise durch Filtrieren wieder entfernt werden, aber nur mit unzumutbarem Aufwand. Ihre nachteiligen Wirkungen lassen sich aber abschwächen, indem man die Reaktionsmischung, die diese Feststoffe enthält, in einem zusätzlichen Schritt mit einer wässrigen Lösung eines Sulfits (f), wie etwa Natriumhydrogensulfit, und zusätzlichem Formaldehyd bei einer Temperatur von 80 bis 120 °C weitere 30 Minuten bis 5 Stunden lang bei einem pH-Wert von 4 bis 8 umsetzt. Das Molverhältnis des teilsulfonierten Phenols (e) zu Sulfit (f) sollte weniger als 1:1 betragen, vorzugsweise (0,4 bis 0,7):1. Das Molverhältnis von Phenol (e) zu Formaldehyd sollte bei diesem Reaktionsschritt 1:(1 bis 2,5) betragen. Diese zusätzliche Modifikation kann auch durchgeführt werden, wenn die Reaktionsmischung frei von teilsulfoniertem Phenol (e) ist. Die Löslichkeit des Syntans läßt sich auf diese Weise weiter erhöhen, so daß homogene Lösungen mit höherem Feststoffgehalt erzielt werden können.

Wenn das Syntan homogene wässrige Lösungen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 50 Gew.-% bildet, ist dies ein Zeichen für seine Stabilität gegen die Bildung von Ausfällungen. Das Produkt kann zu einem spröden Feststoff getrocknet werden, der sich leicht wieder lösen läßt. Das obige Verfahren ermöglicht eine ausgesprochen gute pH-Kontrolle, es kann in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden, und die Gefahr, daß man unlösliche, harzähnliche Produkte erhält, ist zumindest stark eingeschränkt.

Unser Ziel war in erster Linie ein Produkt, das in keinem Stadium des normalen Gerbverfahrens aus seiner wässrigen Lösung ausfällt. Das Produkt kann auch als Finishing-Mittel oder als Nachgerbstoff für mineralisch gegerbtes Leder verwendet werden. So dient es auch z. B. zum Aufhellen chromgegerbter Leder. Aus praktischer Sicht kann gesagt werden, daß Leder, die mit unseren Zusammensetzungen gegerbt oder nachgegerbt werden, und marktgängige Leder, die mit anderen Syntanen gegerbt oder nachgegerbt werden, gleichwertig sind. Die mit unseren Zusammensetzungen gegerbten oder nachgegerbten Leder zeichnen sich durch hervorragende Fülle und Weichheit sowie eine außerordentlich gute Lichtechtheit aus.

Die Tatsache, daß konzentrierte wässrige Lösungen unserer Syntane ohne Ausfällungen hergestellt werden können, erlaubt kürzere Gerbzeiten.

Wie üblich wird stets bei pH-Werten von 3 bis 6 gegerbt. Soll das Syntan als Finishing- (Nachgerb-) Mittel eingesetzt werden, ist ein pH-Wert um den neutralen Wert 7 zweckmäßig.

Es liegt auf der Hand, daß sich das Produkt nicht oder kaum durch eine chemische Formel definieren läßt, weil die Reaktionen nicht streng stöchiometrisch sind. Das Syntan-Produkt ist ein komplexes Gemisch von Verbindungen. Zum Zwecke einer weitergehenden pH-Kontrolle können die Lösungen der Syntan-Produkte wahlweise zusammen mit aliphatischen und/oder aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren und/oder Ammoniak oder Aminen verwendet werden.

Die niederen Alkylgruppen gehen bis zu C₄-Alkyl. Die Prozentangaben in den folgenden Beispielen, die unsere Erfindung weiter erläutern sollen, beziehen sich - sofern nichts anderes angegeben ist - auf das Gewicht (die Masse).

Beispiel 1

In einer geschlossenen Rührapparatur, die mit Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet ist, wurden 230 g (1 Mol) Terphenyl mit 90 g (0,7 Mol) Naphthalin bei 120 °C geschmolzen. Dann ließ man 372 g Schwefelsäure-Monohydrat zulaufen und sulfonierte unter ständigem Rühren 3 Stunden bei 140 °C. Anschließend ließ man das Gemisch auf 110 °C abkühlen und langsam unter Außenkühlung in 300 g verdünnte wässrige Alkalihydroxidlösung einlaufen. Nach Zugabe zur wässrigen Lösung betrug der pH-Wert der Lösung 3,5 und die Temperatur 80 bis 90 °C. Bei dieser Temperatur wurden 250 g (1 Mol) Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon und anschließend bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 80 °C langsam 120 g einer wässrigen Formaldehydlösung (30%ig, 1,2 Mol) hinzugefügt. Unter ständigem Rühren lief die Kondensationsreaktion dann bei 90 °C ab. Während dieser Kondensation ging das Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon vollständig in Lösung, und die Viskosität der Reaktionsmischung stieg mit zunehmendem Kondensationsgrad an. Nach ca. 3- bis 4-stündiger Kondensation war kein freies Formaldehyd mehr feststellbar, und die Reaktionsmischung wurde im Hinblick auf die Verwendung als Syntan mit 45%iger wässriger Natronlauge auf den gewünschten pH-Wert von 3,5 bis 4 eingestellt.

Beispiel 2

Da das Produkt auch zum Nachgerben von chromgegerbtem Leder verwendet werden kann, wurde ein weiterer Ansatz, der ansonsten mit dem in Beispiel 1 identisch war, mit wässriger Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Beispiel 3

Nach praxisüblichen Methoden vorbehandelte Kälberhäute wurden in einem Gerbfaß in 200 % Flotte mit einem Feststoffgehalt von 25 % des nach Beispiel 1 hergestellten Kondensationsprodukts behandelt, das bis pH 3,5 teilneutralisiert und durch Zugabe von Eisessig auf eine Säurezahl von 100 eingestellt worden war. Nach einer Gerbdauer von insgesamt 6 Stunden war der Gerbstoff vollständig aufgezogen. Nach praxisüblicher Fettung, Trocknung und mechanischer Bearbeitung erhielt man Leder von ausgezeichneter Qualität in bezug auf Fülle und Weichheit, das sich außerdem durch hervorragende Lichtechtheit auszeichnete.

Beispiel 4

Praxisüblich chromgegerbtes Rindsleder wurde nach gründlichem Spülen bis zu einem pH-Wert von 5,2 bis 6,8 im feuchten Leder neutralisiert. Anschließend ließ man die Flotte des Kondensationsprodukts aus Beispiel 2 in einem rotierenden Gerbfaß auf das Leder einwirken. Nach ca. 30 Minuten war das Syntan vollständig vom Leder aufgenommen. Danach wurde praxisüblich gefärbt und gefettet. Nach praxisüblicher Trocknung und mechanischer Bearbeitung wurde sehr volles, sehr weiches Leder mit sehr gutem Aufhelleffekt, ausgezeichneter Egalität und guter Lichtechtheit erhalten.

Da ähnliche Syntane seit Jahrzehnten bekannt sind (siehe die beiden anliegenden Dokumente) und die Lederherstellung eine weltweit gängige Technik ist, sehen wir die Gefahr, daß unsere Erfindung durch Zufall andernorts wiederholt werden könnte. Wir bitten Sie daher, sehr rasch eine europäische Patentanmeldung auszuarbeiten und möglichst schnell einzureichen, vorzugsweise noch diese Woche. Bitte sorgen Sie dafür, daß unsere Erfindung durch ein rechtsbeständiges europäisches Patent gut geschützt wird, denn unsere Wettbewerber legen höchstwahrscheinlich gegen jedes Patent Einspruch ein, das uns erteilt wird, denn selbst unscheinbar anmutende Verbesserungen können auf diesem hart umkämpften Markt großen kommerziellen Erfolg bedeuten.

Mit freundlichen Grüßen

Bright Hide Ltd.

DOKUMENT I (Stand der Technik)

Verbindungen mit hervorragenden Gerbeigenschaften erhält man durch Erwärmen von aromatischen Sulfonsäuren, Formaldehyd und Bis-(hydroxyphenyl)-sulfonen in saurer bis neutraler Lösung. Die schlecht löslichen Sulfone gehen im Laufe der Kondensationsreaktion in Lösung und ergeben Produkte, die in jedem beliebigen Verhältnis mit Wasser mischbar sind. Diese Produkte haben in schwach saurer Lösung
5 gute Gerbeigenschaften; das damit erhaltene Leder ist lichtecht und weist gute physikalische Eigenschaften auf.

Die Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone erhält man durch Erhitzen einer überschüssigen Menge Phenol mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen von 160 bis 190 °C. Die Sulfone können
10 gereinigt werden, um Phenol und die als Nebenprodukt eventuell anfallende Hydroxyphenylsulfonsäure zu beseitigen, indem man das Phenol bei vermindertem Druck abdestilliert und, ihre geringe Löslichkeit ausnutzend, die Sulfone aus der konzentrierten wässrigen Reaktionsmischung auskristallisiert oder ausfällt.

15 Als aromatische Sulfonsäure wäre Naphthalinsulfonsäure zu nennen, die man erhält, wenn man Naphthalin und konzentrierte Schwefelsäure so lange auf eine Temperatur von 130 bis 170 °C erhitzt, bis das Produkt vollständig wasserlöslich ist.

Die oben genannten Sulfone werden dann mit der gleichen Menge der oben genannten Sulfonsäure,
20 geringen Mengen von Wasser und Formaldehyd ca. 1 bis 4 Stunden lang auf Temperaturen von 100 bis 130 °C erhitzt. Die dabei entstehenden Produkte sind leicht wasserlöslich und ergeben klare wässrige Lösungen. Ähnlich wie vegetabile Gerbstoffe werden sie mit Eisen(III)-chlorid stark ausgefällt und können so als Feststoff gewonnen werden.

25 Beispiel 1

Im ersten Schritt wurden 520 Gewichtsteile Naphthalin und 560 Gewichtsteile konzentrierte Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 140 bis 160 °C erwärmt, bis sich die wasserlösliche Sulfonsäure gebildet hatte. In einem zweiten Gefäß wurde die Sulfonkomponente hergestellt, indem 540 Gewichtsteile Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden lang auf 170 bis 180 °C erhitzt wurden.
30 Anschließend wurde das verbleibende Phenol durch Destillation entfernt.

100 Gewichtsteile des rohen Naphthalinsulfonsäureprodukts, 100 Gewichtsteile des rohen Sulfonprodukts,

50 Gewichtsteile Wasser und 45 Gewichtsteile 30-gew.-%iges Formaldehyd wurden etwa eine Stunde lang auf ca. 110 °C erhitzt. Das Produkt kann in Wasser zu einer klaren wässrigen Lösung aufgelöst werden. Zu Gerbzwecken wurde die Lösung durch Zugabe von Lauge auf schwach sauer eingestellt.

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei im ersten Schritt Tetrahydronaphthalin mit konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt wurde.

10 Beide Gerbstoffe konnten in schwach saurer wässriger Lösung mit Feststoffgehalten von bis zu 20 % zum Gerben von Rinderhäuten verwendet werden. Das dabei erhaltene Leder war sehr beständig gegen Licht und Feuchtigkeit und von mindestens derselben Qualität wie vegetabil gegerbtes Leder.

Anspruch

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsgerbstoffen aus Bis-(hydroxyphenyl)-sulfonen, dadurch gekennzeichnet, daß unsulfonierte Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone zusammen mit Formaldehyd in Gegenwart von aromatischen Sulfonsäuren in saurer wässriger Lösung erhitzt werden.

DOKUMENT II (Stand der Technik)

- Wasserlösliche Verbindungen lassen sich herstellen, indem man Hydroxy-Gruppen enthaltende aromatische Verbindungen, wie z. B. Phenole, mit Formaldehyd oder mit einer Kombination aus Formaldehyd und Sulfit behandelt. Beim Erhitzen von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen mit einer Kombination aus Formaldehyd und Sulfit unter erhöhtem Druck ergaben sich ebenfalls wasserlösliche Verbindungen.
- 5 Der Einfachheit halber wird diese Reaktion hier als "Formylsulfitierung" bezeichnet. Experimente, bei denen diese Formylsulfitierung auf die Kondensationsprodukte von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen und Formaldehyd oder auf die Kondensationsprodukte von Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen und aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd angewandt wird, führen im allgemeinen zu wasserunlöslichen Produkten.
- 10 Überraschend wurde jetzt festgestellt, daß die besagten Kondensationsprodukte aus Bis-(hydroxyaryl)-sulfonen, Formaldehyd und gegebenenfalls einer aromatischen Sulfonsäure, die unter spezifischen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, einfacher mit Formaldehyd und Sulfit reagieren als die ursprünglichen Sulfonverbindungen und wasserlösliche Produkte ergeben, die sich als Gerbstoffe eignen.
- 15 Die Kondensation zwischen Bis-(hydroxyaryl)-sulfon, Formaldehyd und wahlweise der aromatischen Sulfonsäure findet unter schwach alkalischen Bedingungen (pH ca. 8 bis 10) statt. Bei geringen Mengen - wie 0,6 Mol - Formaldehyd pro 2 Mol Sulfon muß die Reaktionsmischung deutlich länger erhitzt werden, als es bei der Umsetzung mit größeren Mengen Formaldehyd - wie z. B. 1,25 Mol pro 2 Mol Sulfon - der Fall ist. Bei den letztgenannten Mengen nimmt jedoch die Gefahr eines zu hohen Kondensationsgrads zu,
- 20 der die Wasserlöslichkeit der Endprodukte beeinträchtigt, und zwar so weit, daß sie nicht mehr erfolgreich zu wasserlöslichen Gerbstoffen umgesetzt werden können. Vorzugsweise wird möglichst wenig Wasser verwendet, solange Rühren der Mischung möglich bleibt, und die Reaktionstemperatur wird vorzugsweise auf dem Siedepunkt des Gemischs gehalten, z. B. bis zu 110 oder 130 °C. Die besten Reaktionsbedingungen und Molverhältnisse für die Kondensation kann der Fachmann in ein paar
- 25 Vorversuchen leicht ermitteln, so daß er bei der sich anschließenden Formylsulfitierung die gewünschten wasserlöslichen Produkte erhalten kann.

In der Regel wird die Formylsulfitierung unter Verwendung von 1 Mol Sulfit und 1 Mol Formaldehyd pro Mol des ursprünglich zur Kondensation eingesetzten Sulfons durchgeführt. Häufig empfiehlt es sich,

Mischungen aus Hydrogensulfit und neutralem Sulfit zu verwenden. Diese Verbindungen können so miteinander gemischt werden, daß bei der Zugabe zur Reaktionsmischung keine Ausfällungen entstehen. Formaldehyd wird vorzugsweise als ca. 30-gew.-%ige wässrige Lösung verwendet.

- 5 Die wasserlöslichen Produkte dieses Verfahrens lassen sich wirkungsvoll als Gerbstoffe zur Herstellung von Leder aus verschiedenen Tierhäuten einsetzen. Das Leder zeichnet sich durch eine deutlich verbesserte Lichtehtheit aus.

Beispiel 1

- 10 m,m'-Dikresolsulfon (100 Gewichtsteile) wurde unter Rühren in einem Gemisch aus 50 Gewichtsteilen Wasser und 23 Gewichtsteilen Natriumhydroxid auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Anschließend wurden 16 Gewichtsteile Formaldehyd als 30-gew.-%ige Lösung hinzugefügt, und das Gemisch wurde zwei Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten.
- 15 Zu dieser Reaktionsmischung, die das Kondensationsprodukt der oben genannten Komponenten enthielt, wurde unter Rühren eine konzentrierte wässrige Lösung aus 35 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfit, 28 Gewichtsteilen Natriumsulfit und 38 Gewichtsteilen Formaldehyd (30-gew.-%ige Lösung) hinzugefügt, der pH-Wert wurde zwischen 4 und 6 eingestellt. Die Reaktionsmischung wurde auf so lange auf der oben genannten Temperatur gehalten, bis der folgende Test positiv ausfiel. Dies war nach einer Reaktionszeit
- 20 von etwa einer Stunde der Fall. Bei dem Test wurde eine Probe der Reaktionsmischung mit einer starken mineralischen Säure angesäuert, um das darin enthaltene Harz auszufällen. Der Test war positiv, wenn sich das aus dem Gemisch gewonnene Harz in Wasser wieder löste.

Dann wurde die gesamte Reaktionsmischung mit mineralischer Säure versetzt, um das Harz auszufällen.

- 25 Das Harz wurde isoliert. Zur Verwendung wurde es in Wasser wieder aufgelöst und durch Zugabe einer organischen Säure leicht angesäuert.

Beispiel 2

- Ähnlich wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 100 Gewichtsteile Bis-(hydroxyphenyl)-sulfon im Gemisch
- 30 mit 25 Gewichtsteilen einer 30%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung, 15 Gewichtsteilen zusätzliches Wasser und 16 Gewichtsteilen Formaldehyd (30-gew.-%ig) 5 Stunden lang auf 100 °C erhitzt. Nach der Kondensation wurde eine konzentrierte wässrige Lösung aus 26 Gewichtsteilen Natriumhydrogensulfit,

35 Gewichtsteilen Natriumsulfit und 38 Gewichtsteilen Formaldehyd (30-gew.-%ige Lösung) zugegeben und die Reaktionsmischung weiterhin bei einem pH-Wert zwischen 5 und 7 so lange auf 100 °C erhitzt, bis der oben genannte Test positiv war (nach etwa 5 Stunden). Das Produkt wurde so gewonnen, wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Anspruch

Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte durch Vorkondensieren von Bis-(hydroxyaryl)-sulfon mit Formaldehyd oder einem Gemisch aus Formaldehyd und einer aromatischen Sulfonsäure unter schwach alkalischen Bedingungen und anschließendes Umsetzen des auf diese Weise erhaltenen Kondensationszwischenprodukts mit einem Gemisch von Formaldehyd und Salzen der schwefligen Säure bei atmosphärischem Druck beim Siedepunkt des Gemischs.