



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 27.11.75 (P. 185059)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

**CZYTELNIA**

Urzędu Patentowego  
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 143/50  
C14C 3/20

**Twórcy wynalazku:** Włodzimierz Lipniacki, Jan Froelich, Jan Kraft, Jacek Godziszewski, Adolf Kała, Ryszard Kubicki, Marian Nowocień

**Uprawniony z patentu:** Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

## **Sposób wytwarzania garbników syntetycznych**

**1**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania garbników syntetycznych z polisulfonów fenolowych.

Z literatury patentowej podanej w patentach szwajcarskich nr 280 482, 295 065, 298 396, niemieckim nr 825 090 i czechosłowackim nr 92 247, znane są sposoby wytwarzania garbników syntetycznych z polisulfonów fenolowych otrzymywanych z fenolu, oleum 65% lub stężonego kwasu siarkowego przy zastosowaniu wysokiej próżni w granicach 10—15 mm Hg. Ten sposób wytwarzania posiada niedogodność w postaci konieczności stosowania skomplikowanej kosztownej aparatury, oraz wymaga zastosowania wysokowydajnych pomp próżniowych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania garbników syntetycznych z polisulfonów otrzymywanych bez wysokiej próżni. Istotą wynalazku jest zastosowanie nadmuchu powietrza lub gazu obojętnego przy procesie otrzymywania polisulfonów na drodze kondensacji kwasów fenolosulfonowych.

Sposobem wg wynalazku garbniki syntetyczne na bazie polisulfonów fenolowych otrzymuje się przez sulfonowanie fenolu technicznego kwasem siarkowym, a następnie odwodnienie powstałych kwasów fenolosulfonowych przez przedmuchiwanie powietrzem lub gazem obojętnym, ewentualnie przez odwodnienie pod niewielką próżnią (przy ciśnieniu 100—150 mm Hg) lub w inny znany sposób. Tak otrzymane odwodnione kwasy fenolosulfonowe

**2**

poddaje się powtórnie przedmuchiowaniu powietrzem w temperaturze 140—165° przy normalnym ciśnieniu.

Proces tworzenia polisulfonów przebiega bez stosowania destylacji próżniowej. Otrzymane w ten sposób polisulfony poddaje się następnej kondensacji formaldehydowej z kwasami arylosulfonowymi i standaryzuje w sposób ogólnie przyjęty dla garbników syntetycznych.

Przepuszczanie powietrza przez odwodnione kwasy sulfonowe w temperaturze 140—165°C powoduje w nieoczekiwany sposób polikondensację kwasów fenolosulfonowych do polisulfonów i w istotny sposób ułatwia proces syntezy garbników.

Przykład I. 100 części wagowych fenolu sulfonuje się 100 częściami wagowymi kwasu siarkowego 96—98% w ciągu 1 godziny w temperaturze 100—105°C. Następnie podnosi się temperaturę do 155—165°C, obniża ciśnienie do 100—150 mm Hg co powoduje odwodnienie kwasów sulfonowych.

Przez odwodnione kwasy fenolosulfonowe przedmuchuje się powietrze z szybkością 15—30 l/godzinę w ciągu 7 godzin, aż do uzyskania miana 3,2—3,5 ml 1n NaOH/g. Polisulfon rozcieńcza się 90 częściami wagowymi wody i dodaje 150 części wagowych kwasów naftalenosulfonowych otrzymanych z 75 części wagowych naftalenu i 75 części wagowych kwasu siarkowego w temperaturze 150°C.

Do mieszaniny o temperaturze 80—85°C dodaje się stopniowo 46 części wagowych formaliny 30%

i kondensuje w temperaturze 100° w ciągu 4 godzin. Produkt kondensacji rozcieńcza się 60 częściami wagowymi wody i neutralizuje 100 częściami wagowymi wody amoniakalnej 25% i dodaje 18 części wagowych kwasu octowego lodowatego. Otrzymuje się około 620 części wagowych garbnika syntetycznego.

Przykład II. 100 części wagowych fenolu sulfonuje się 68 częściami wagowymi kwasu siarkowego 98% w ciągu 2 godzin w temperaturze 105°C. Następnie podnosi się temperaturę mieszaniny w ciągu 5 godzin do 140—155°C i utrzymuje tę temperaturę przez 8 godzin, przedmuchując cały czas przez masę reakcyjną powietrze z szybkością 15 l/godzinę. Po upływie tego czasu otrzymaną mieszaninę polisulfonów rozcieńcza się 80 częściami wagowymi wody i miesza ze 100 częściami wagowymi kwasów naftalenosulfonowych. Do mieszaniny o temperaturze 80° wkrapla się stopniowo 40 części wagowych formaliny 30% i kondensuje w 100°C w ciągu 4 godzin.

Produkt kondensacji neutralizuje się 85 częściami wagowymi wody amoniakalnej 25% i dodaje 20 części wagowych kwasu octowego lodowatego. Otrzymuje się 445 części wagowych garbnika syntetycznego.

Przykład III. 100 części wagowych fenolu sulfonuje się 68 częściami wagowymi kwasu siarkowego 98% w ciągu 2 godzin przy temperaturze 105°C. Następnie podnosi się temperaturę miesza-

niny w ciągu 5 godzin do 140—155°C i utrzymuje tę temperaturę przez 8 godzin, przedmuchując cały czas przez masę reakcyjną powietrze z szybkością 15 l/godzinę. Po upływie tego czasu otrzymaną mieszaninę polisulfonów rozcieńcza się 80 częściami wagowymi wody i miesza z 80 częściami wagowymi sulfonowanego betanaftolu otrzymanego przez sulfonowanie 40 części wagowych betanaftolu, 40 częściami wagowymi kwasu siarkowego w 115°C. Do mieszaniny o temperaturze 80°C wkrapla się stopniowo 40 części wagowych formaliny 30% i kondensuje w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin. Produkt kondensacji neutralizuje się 71 częściami wagowymi wody amoniakalnej i zakwasza 20 częściami wagowymi kwasu octowego lodowatego. Otrzymuje się 411 części wagowych garbnika syntetycznego.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania garbników syntetycznych otrzymywanych z polisulfonów fenolowych, formaldehydu i kwasów arylosulfonowych, **znamienny tym**, że przedmuchuje się powietrze lub obojętny gaz w temperaturze 140—165°C przy normalnym ciśnieniu przez odwodnione kwasy fenolosulfonowe, a następnie otrzymany polisulfon fenolowy poddaje się w znany sposób kondensacji z formaldehydem i kwasem arylosulfonowym.