



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

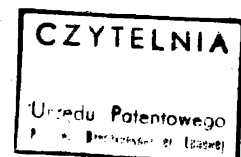
Int. Cl.³ C14C 9/00
C07C 141/16

Zgłoszono: 82 11 05 (P. 238911)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 83 09 12

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 31



Twórcy wynalazku: Czesław Krawiecki, Jarosław Majewski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka,
Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania preparatu do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania preparatu do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór.

Obróbka wykończalnicza skór, mająca na celu wypełnienie i natłuszczenie skór wygarbowanych, polega na wykonaniu kolejnych jednostkowych operacji wykończalniczych takich, jak neutralizacja, dogarbowanie i natłuszczenie w oddzielnych kąpielach wykończalniczych, bądź na wykonaniu kolejnych operacji wykończalniczych w tej samej kąpeli. W obydwu przypadkach obróbka ta jest czasochłonna i nie zapewnia standaryzacji procesu wykończalniczego. W związku z tym są prowadzone badania nad otrzymaniem preparatów, które umożliwiłyby jednoczesną realizację kilku operacji wykończalniczych w jednej kąpeli.

Znane są preparaty, które umożliwiają równoczesne przeprowadzenie kilku jednostkowych operacji wykończalniczych skór, przy czym preparaty te są albo mieszaninami substancji stosowanych w poszczególnych jednostkowych operacjach wykończalniczych, albo związkiem chemicznym, który spełnia funkcje preparatów stosowanych w poszczególnych operacjach jednostkowych.

Z rumuńskiego opisu patentowego nr 68 790 jest znany sposób otrzymywania preparatów do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór, polegający na reakcji kondensacji formaldehydowej mocznika i hydrolizatu kolagenowego, w obecności trójetanoloaminy, w środowisku metanolu, zaś z czasopisma *Leather Science* 27/7, 223/1980 jest znany preparat do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór w postaci kompleksu chromowo-tłuszczowego, otrzymany w oparciu o aminowe pochodne punktów tłuszczowych.

Sposób otrzymywania preparatu do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór według wynalazku polega na tym, że związek fenolowy, korzystnie fenol, p-krezol, dian, sulfon lub mieszaninę tych związków poddaje się reakcji z 30% wodnym roztworem formaldehydu, w temperaturze 18–24°C w ciągu 48–72 godziny, przy pH = 8–12, przy zachowaniu stosunku molarowego substratów 0,5–5 moli aldehydu mrówkowego na 1 mol związku fenolowego, a produkt tej reakcji, po wydzieleniu ze środowiska reakcji, poddaje się działaniu alifatycznych sulfochłorków w temperaturze 60–80°C w trakcie intensywnego mieszania w ciągu 30–120 minut, przy zachowaniu

stosunku wagowego substratów 0,25–4 części wagowe sulfochlorku na 1 część wagową związku fenolowego, przy czym stosuje się alifatyczne sulfochlorki zawierające 12–16 atomów węgla w rodniku alkilowym, pochodzące z procesu sulfochlorowania frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 230–320°C.

Wariant sposobu według wynalazku polega na tym, że związek fenolowy lub mieszaninę związków fenolowych poddaje się reakcji z paraformaldehydem, przy czym reakcję prowadzi się wówczas w temperaturze 80–100°C, w ciągu 2–4 godziny, przy pH = 8–12, w trakcie intensywnego mieszania, przy zachowaniu stosunku molowego substratów 0,5–5 moli aldehydu mrówkowego na 1 mol związku fenolowego, a produkt tej reakcji poddaje się działaniu alifatycznych sulfochlorków w temperaturze 60–80°C, w trakcie intensywnego mieszania w ciągu 30–120 minut, przy zachowaniu stosunku wagowego substratów 0,25–4 części wagowe sulfochlorku na 1 część wagową związku fenolowego.

Preparat otrzymany sposobem według wynalazku zezwala na znaczne skrócenie i uproszczenie procesu wykończania skór, a skóry wykończone preparatem otrzymanym sposobem według wynalazku nie ustępują pod względem jakości skór wykończanym klasycznym sposobem. Sposób według wynalazku jest prosty i łatwy w realizacji, gdyż przebiega w łagodnych warunkach, nie wymaga stosowania specjalnej aparatury chemicznej ani dużych nakładów energetycznych. Wykorzystuje się w nim tanie i łatwo dostępne substraty. Sposób według wynalazku może więc być realizowany bezpośrednio w zakładzie przemysłu skórzanego.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niższe podane przykłady nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do 10,8 kg p-krezolu, umieszczonego w reaktorze, dodano 2 kg 20% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 20 kg 30% roztworu formaldehydu. Do oddzielnego, po 72 godzinach trwania reakcji, osadu umieszczonego w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło dodano, w trakcie mieszania, 12 kg sulfochlorków alkilowych w postaci preparatu o nazwie handlowej Mersol i po podwyższeniu temperatury mieszaniny reakcyjnej do 80°C kontynuowano mieszanie jeszcze w ciągu 100 minut. Otrzymano jasnożółtą, gęstą ciecz, w której sucha pozostałość stanowiła 89% wagowych. Za pomocą chromatografii żelowej stwierdzono, iż masy cząsteczkowe związków zawartych w mieszaninie, stanowiącej produkt reakcji mieszczą się w granicach 500–5000, przy czym analiza chromatograficzna produktu wykazała, iż preparat zawiera przede wszystkim produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych p-krezolu, a także w nieznacznej ilości sole sodowe kwasów alkilosulfonowych. Obecność estrów potwierdziła analiza IR. Widmo IR wykazywało charakterystyczne pasmo absorpcji estrów kwasów alkilosulfonowych przy 1330–1420 cm⁻¹. 5% wodna emulsja otrzymanego preparatu wykazywała pH = 8,2. Otrzymana ciecz, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła gotowy produkt do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Przykład II. Do mieszaniny 10,8 kg p-krezolu i 9,4 kg fenolu umieszczonej w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, dodano 4 kg 20% roztworu wodorotlenku sodowego, po czym po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury 60°C dodano, w trakcie mieszania, 12 kg paraformaldehydu i nie przerywając mieszania dodano w tej temperaturze, po upływie 4 godzin, 24 kg Mersolu. Mieszanie zawartości reaktora kontynuowano w temperaturze 60°C w ciągu 120 minut. Otrzymano gęstą, jasnożółtą ciecz, w której sucha pozostałość stanowiła 90% wagowych. Wyniki chromatografii żelowej i analizy IR produktu były analogiczne, jak dla produktu otrzymanego w przykładzie I, przy czym analiza chromatograficzna wykazała, iż głównymi składnikami preparatu są produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych p-krezolu i fenolu. PH 5% wodnej emulsji otrzymanego preparatu wynosiło 7,8. Otrzymana ciecz, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła produkt gotowy do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Przykład III. Do 9,4 kg fenolu, umieszczonego w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, dodano 5,6 kg 20% roztworu wodorotlenku potasowego i po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury 80°C dodano, w trakcie mieszania, 6 kg paraformaldehydu i nie przerywając mieszania dodano w tej temperaturze po upływie 3 godzin 15 kg Mersolu. Mieszanie zawartości reaktora kontynuowano w temperaturze 80°C w ciągu 120 minut. Otrzymano jasnożółtą, gęstą ciecz, w której sucha pozostałość stanowiła 95% wagowych. Wyniki chromatografii żelowej, jak i analizy IR produktu były analogiczne, jak dla produktu otrzymanego w przykładzie I, przy czym analiza

chromatograficzna wykazała, iż głównymi składnikami preparatu są produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych fenolu. PH 5% wodnej emulsji otrzymanego preparatu wynosiło 7,2. Otrzymana ciecz, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła produkt gotowy do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Przykład IV. Do 21,8 g sulfonu umieszczonego w reaktorze dodano 4 kg 20% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 40 kg 30% roztworu formaldehydu. Do oddzielonego po 72 godzinach trwania reakcji osadu, umieszczonego w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, dodano w trakcie mieszania 24 kg Mersolu i po podwyższeniu temperatury mieszaniny reakcyjnej do 80°C, mieszanie kontynuowano w ciągu 100 minut. Otrzymano żółtobiałą, gęstą pastę, w której sucha pozostałość stanowiła 89% wagowych. Wyniki chromatografii żelowej i analizy IR produktu były analogiczne, jak dla produktu otrzymanego w przykładzie I, przy czym analiza chromatograficzna wykazała, iż głównymi składnikami preparatu są produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych sulfonu. PH 5% wodnej emulsji otrzymanego preparatu wynosiła 6,8. Otrzymana pasta, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła produkt gotowy do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Przykład V. Do mieszaniny 10,8 kg p-krezolu i 22,8 kg dianu, umieszczonej w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, dodano 6 kg 20% roztworu wodorotlenku sodowego, po czym, po ogrzaniu zawartości reaktora do temperatury 60°C, dodano w trakcie mieszania 18 kg paraformaldehydu i nie przerywając mieszania dodano w tej temperaturze, po upływie 45 godzin, 24 kg Mersolu. Mieszanie zawartości reaktora kontynuowano w temperaturze 60°C w ciągu 120 minut. Otrzymano żółtą, gęstą pastę, w której sucha pozostałość stanowiła 91% wagowych. Wyniki chromatografii żelowej i analizy IR produktu były analogiczne, jak dla produktu otrzymanego w przykładzie I, przy czym analiza chromatograficzna wykazała, iż głównymi składnikami preparatu są produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych p-krezolu i dianu. PH 5% wodnej emulsji otrzymanego preparatu wynosiło 6,9. Otrzymana pasta, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła produkt gotowy do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Przykład VI. Do 14,4 kg beta-naftolu, umieszczonego w reaktorze, dodano 2 kg 20% roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 20 kg 30% roztworu formaliny. Do oddzielonego, po 72 godzinach trwania reakcji, osadu umieszczonego w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, dodano, w trakcie mieszania 12 kg Mersolu i po podwyższeniu temperatury mieszaniny reakcyjnej do 80°C kontynuowano mieszanie jeszcze w ciągu 100 minut. Otrzymano jasnożółtą pastę, w której sucha pozostałość stanowiła 93% wagowych. Wyniki chromatografii żelowej i analizy IR produktu były analogiczne, jak dla produktu otrzymanego w przykładzie I, przy czym analiza chromatograficzna wykazała, iż głównymi składnikami preparatu są produkty kondensacji formaldehydowej estrów kwasów sulfoalkilowych beta-naftolu. PH 5% wodnej emulsji otrzymanego preparatu wynosiło 8,5. Otrzymana pasta, bez konieczności dalszego oczyszczania, stanowiła produkt gotowy do wykorzystania w procesie wykończalnictwa skór.

Preparaty otrzymane w przykładach I–VI wprowadzano do bębna garbarskiego, zawierającego wygarbowane chromowo, wypłukane i zneutralizowane skóry oraz wodę w ilości 100% wagowych masy skór, stosując 10–20% wagowych preparatu w stosunku do masy skór, po czym prowadzono obróbkę skór w temperaturze 35–45°C w ciągu 30–60 minut.

Skóry po procesie obróbki, po odleżeniu i wysuszeniu, wykazywały bardzo korzystne cechy organoleptyczne, zwłaszcza miękkość i „chwyt”. Parametry fizyko-chemiczne skór po obróbce odpowiadały parametrom wyznaczonym przez Polskie Normy.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania preparatu do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór, **znamienny tym**, że związek fenolowy, korzystnie fenol, p-krezol, dian, sulfon lub mieszaninę tych związków poddaje się reakcji z 30% wodnym roztworem formaldehydu, w temperaturze 18–24°C, w ciągu 48–72 godziny, przy pH = 8–12, przy zachowaniu stosunku molowego substratów 0,5–5 moli aldehydu mrówkowego na 1 mol związku fenolowego, a produkt tej reakcji, po wydzieleniu ze środowiska reakcji, poddaje się działaniu alifatycznych sulfochlorków w temperaturze 60–80°C, w

trakcie intensywnego mieszania w ciągu 30–120 minut, przy zachowaniu stosunku wagowego substratu 0,25–4 części wagowe sulfochlorku na 1 część wagową związku fenolowego, przy czym stosuje się alifatyczne sulfochlorki, zawierające 12–16 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, pochodzące z procesu sulfochlorowania frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 230–320°C.

2. Sposób otrzymywania preparatu do jednoczesnego wypełniania i natłuszczania skór, **znamienny tym**, że związek fenolowy, korzystnie fenol, p-krezol, dian, sulfon lub mieszaninę tych związków poddaje się reakcji z paraformaldehydem, w temperaturze 80–100°C, w ciągu 2–4 godzin, przy pH = 8–12, w trakcie intensywnego mieszania, przy zachowaniu stosunku molowego substratów 0,5–5 moli aldehydu mrówkowego na 1 mol związku fenolowego, a produkt tej reakcji poddaje się działaniu alifatycznych sulfochlorków w temperaturze 60–80°C, w trakcie intensywnego mieszania w ciągu 30–120 minut, przy zachowaniu stosunku wagowego substratów 0,25–4 części wagowe sulfochlorku na 1 część wagową związku fenolowego, przy czym stosuje się alifatyczne sulfochlorki, zawierające 12–16 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, pochodzące z procesu sulfochlorowania frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 230–320°C.