

Warszawa, 12 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 24840.

Kl. 28 a, 6.

J. R. Geigy A. - G.  
(Bazyleja, Szwajcaria).

### **Sposób wytwarzania garbników syntetycznych.**

Zgłoszono 7 stycznia 1936 r.

Udzielono 16 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 12 stycznia 1935 r. (Niemcy).

Właściwości garbowania znanych garbników syntetycznych można spotęgować przez dodanie do nich koloidów nieorganicznych, które mogą nie posiadać charakteru garbników. Skóry wygarbowane przy pomocy garbników syntetycznych z dodatkiem koloidów nieorganicznych są tańsze od skór wygarbowanych tylko garbnikami syntetycznymi bez tego dodatku. Skóry wygarbowane garbnikiem syntetycznym z dodatkiem koloidów nieorganicznych są pełniejsze i posiadają większą wytrzymałość. Dodatek koloidów nieorganicznych do garbników syntetycznych usuwa w znacznym stopniu znaczne niedogodności utrudniające dotychczas ogólne stosowanie garbników syntetycznych do garbowania skór.

Jako koloidy nieorganiczne nadają się wszystkie te, które są naładowane ujemnie, głównie polimeryczne tlenki IV-ej grupy układu okresowego posiadające słaby charakter kwasowy oraz mogące wytwarzać w wodzie koloidy naładowane ujemnie, np. kwas krzemowy i cynowy, jak również ich trudno rozpuszczalne sole koloidalne np. krzemiany, cyniany i t. d. glinu, cynku, chromu i podobnych metali. Można je stosować oddzielnie lub w mieszaninie i można ich dodawać do garbnika syntetycznego, np. jako gotowych koloidów. Przeważnie jednak, wyzyskując wybitne działanie tych garbników jako koloidów ochronnych wytwarzanie koloidalnego stopnia rozproszenia składnika nieorganicznego

przenosi się do odpowiedniej fazy wytwarzania garbnika, dzięki czemu wytwarzanie zostaje znacznie uproszczone oraz zapewniona zostaje trwałość produktu końcowego. Preparaty garbnikowe wytworzone w ten sposób są bardzo trwałe nie tylko jako roztwory stężone, lecz dają się z zachowaniem odpowiednich warunków bez trudu przeprowadzać w suche preparaty proszkowe, bez szkody dla koloidalnego charakteru składnika nieorganicznego.

**Przykład 1.** 200 części kwasu naftaleno - sulfonowego, surowej mieszaniny sulfonowania otrzymanej przez jednogodzinne ogrzewanie równych części naftalenu i jednowodzianu kwasu siarkowego do 150° — 160°, 100 części wody, 160 części technicznego dwuoksy - dwufenylo - sulfonu i 100 części 30% -owego aldehydu mrówkowego, miesza się i ogrzewa w ciągu około godziny z zastosowaniem chłodnicy zwrotnej. Następnie zobojętnia się mieszaniną składającą się z 80 części 34% -owego ługu sodowego, 43 części hartownego szkła wodnego o 38 — 39° Bé i 180 części wody.

Za pomocą tego syntetycznego garbnika otrzymuje się stosując zwykły sposób garbowania pełną i mocną skórę.

**Przykład 2.** 160 części kwasu krezolo - sulfonowego otrzymanego z surowego krezolu przez sulfonowanie taką samą ilością dymiącego kwasu siarkowego zawierającego 26% bezwodnika zadaje się powoli w temperaturze 100 — 110° w ciągu 30 minut 40 częściami wody i w temperaturze 30 — 35°C 50 częściami 30% -owego aldehydu mrówkowego oraz miesza się przez pewien czas, przy czym temperatura może podnieść się do 40°C. Następnie zobojętnia się mieszaniną składającą się z 200 części wody, 43 części szkła wodnego o 38 — 39° Bé i 80 części 34,5% -owego ługu sodowego.

**Przykład 3.** 200 części kwasu krezolo - sulfonowego, mieszaniny sulfonowania we-

dług przykładu 2, rozcieńcza się w temperaturze poniżej 40°C za pomocą 50 części wody i przy kwasowości 10 g = 48 cm<sup>3</sup> n - ługu sodowego zadaje się 40 częściami mocznika i 120 częściami 34,8% -owego ługu sodowego. Następnie do masy reakcyjnej dodaje się szybko mieszaninę złożoną z 43 części szkła wodnego, 38 — 39° Bé, 130 części 30% -owego aldehydu mrówkowego i 130 części wody, gotuje się w ciągu 10 minut, następnie ochładza i za pomocą kwasu szczawowego lub fosforowego nastawia na potrzebną kwasowość.

**Przykład 4.** 200 części kwasu krezolo - sulfonowego, wytworzonego jak podano powyżej, rozcieńcza się według przykładu 3 i dobrze mieszając dodaje się kolejno 60 części mocznika, 114 części 34,5% -owego ługu sodowego i 50 części sproszkowanego siarczanu glinowego. Masa reakcyjna rozgrzewa się. W temperaturze 75°C zadaje się 43 częściami szkła wodnego 38 — 39° Bé, 200 częściami aldehydu mrówkowego i 50 częściami wody i w ciągu 30 minut ogrzewa się do wrzenia. Następnie zakwasza się do stopnia kwasowości odpowiedniego do celów garbowania.

Garbnik powyższy daje dobrą wydajność; skóra jest pełna, mocna i trwała na działanie światła.

W powyższym przykładzie można glin całkowicie lub częściowo zastąpić innymi metalami, np. cynkiem, bizmutem i t. d.

**Przykład 5.** 200 części kwasu krezolo - sulfonowego wytwarza się według przykładu 2 i po rozcieńczeniu zadaje się 60 częściami mocznika i 114 częściami 34,8% -owego ługu sodowego. W temperaturze 75°C wlewa się powoli mieszaninę 43 części szkła wodnego o 38 — 39° Bé, 200 części 30% -owego aldehydu mrówkowego i 50 części wody, gotuje się przez 10 minut i dodaje w temperaturze 60°C 20 części 80% -owego kwasu fosforowego, po czym odparowuje się w próżni i suszy w temperaturze 60 — 70°C. Suchy garbnik wiele

się z 50 częściami krystalicznego kwasu szczawiowego.

Wodny roztwór tego garbnika syntetycznego garbuje skóry na białe, przy czym otrzymane skóry są pełne i trwałe na światło oraz posiadają dużą ciągliwość.

Przykład 6. 200 części kwasu krezolu-sulfonowego, wytworzonego jak w przykładzie 2, po rozcieńczeniu 50 częściami wody zadaje się 60 częściami mocznika i, przy kwasowości kwasu krezolu - sulfonowego wynoszącej  $10 \text{ g} = 46,8 \text{ cm}^3 \text{ n - ługu sodowego}$ , 111 częściami 34,5%-owego ługu sodowego. Następnie w temperaturze  $75^\circ\text{C}$  wlewa się szybko mieszaninę składającą się z 13 części cynianu sodowego ( $1 \text{ g}$  wymaga do zobojętnienia  $8,35 \text{ cm}^3 \text{ n - ługu sodowego}$  przy użyciu metyloranżu, jako wskaźnika), 200 części 30%-owego aldehydu mrówkowego i 50 części wody. Gotuje się w ciągu 10 minut, po czym dodaje 20 części 85%-owego kwasu fosforowego i otrzymuje opalizujący roztwór, który przetwarzając surowe skóry w pełną skórę garbowaną nadając jej kolor biały.

Przykład 7. 50 części surowego krezolu sulfonuje się jak opisano w przykładzie 2 i rozcieńcza wodą. Do otrzymanych 125 części mieszaniny po sulfonowaniu dodaje się 30 części mocznika i, przy kwasowości wynoszącej  $10 \text{ g}$  kwasu sulfonowego  $= 48 \text{ cm}^3 \text{ n - ługu sodowego}$ , jeszcze 57 części 34,8%-owego ługu sodowego. Wreszcie dodaje się jeszcze 100 części aldehydu mrówkowego i gotuje przez 10 minut. Po czym ochładza się do  $60^\circ\text{C}$ , dodaje 20 części 85%-owego kwasu fosforowego, rozcieńcza 550 częściami 1%-owego koloidalnego kwasu krzemowego, odparowuje w próżni wodę i suszy w temperaturze  $60 - 70^\circ\text{C}$ .

Przykład 8. 200 części kwasu naftaleno - sulfonowego, surowej mieszaniny sulfonowania według przykładu 1, zadaje się

20 częściami wody i w temperaturze  $110^\circ\text{C}$  dodaje się 45 części 30%-owego aldehydu mrówkowego. Mieszając utrzymuje się w tej temperaturze, aż do zaniku zapachu formaliny. Następnie zobojętnia się taką samą alkaliczną mieszaniną szkła wodnego jak w przykładzie 1, aż do potrzebnej kwasowości.

Otrzymany garbnik syntetyczny może być suszony w próżni nie ulegając zmianie. Zamiast garbników wspomnianych w powyższych przykładach można stosować handlowe gatunki dowolnych innych garbników syntetycznych, jak Ordowal, Tanigan, F, DL, DLC, DLN i t. d., bądź to zobojętniając je podczas ich wytwarzania za pomocą cieczy alkalicznych, które przy zakwaszeniu dają koloid nieorganiczny, bądź też zadając gotowy garbnik do tych koloidów.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbników syntetycznych, znamienny tym, że znane garbniki syntetyczne łączy się z ujemnie naładowanymi koloidami wysoce polimerycznych tlenków IV grupy układu okresowego o słabym charakterze kwasowym albo z ich koloidalnymi, trudno rozpuszczalnymi solami metali.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaniny wytworzone na drodze mokrej z garbnika i ujemnie naładowanych koloidów polimerycznych tlenków IV grupy układu okresowego o słabym charakterze kwaśnym albo z ich koloidalnych, trudno rozpuszczalnych soli metali przeprowadza się w stan suchy.

J. R. Geigy A. - G.  
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,  
rzecznik patentowy.