

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE MKP 607C 145/50
OPIS PATENTOWY

Nr 30772

Kl. 12 q, 20/01

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania garbników

Zgłoszono 13 kwietnia 1938

Udzielono 18 lipca 1942

Pierwszeństwo: 13 kwietnia 1937 (Niemcy)

Stwierdzono, że cenne produkty garbnikowe można wytwarzać przez traktowanie fenolami, naftolami lub ich pochodnymi i formaldehydem lub związkami wydzielającymi formaldehyd rozpuszczalnych w wodzie produktów sulfonowanych, wytwarzanych przez kondensację fenoli lub naftoli albo ich kwasów sulfonowych z formaldehydem i, w razie potrzeby, przez traktowanie środkami sulfonującymi oraz przez następującą po tym kondensację z odpadowym roztworem celulozy siarczynowej w jednej z faz tego procesu. Wyjątkowo cenne produkty garbnikowe wytwarza się przez działanie mocznikiem i formaldehydem, przy czym mocznikiem i formaldehydem należy oddziaływać bądź

po kondensacji kwasu fenolosulfonowego z formaldehydem, bądź po dodaniu odpadowego roztworu celulozy siarczynowej do sulfonowanego produktu kondensacji fenolu z formaldehydem. Na przykład produkty otrzymane według sposobu podanego w pierwszym zdaniu powyższego ustępu mogą być kondensowane z odpadowym roztworem celulozy siarczynowej i w razie potrzeby również z aldehydami, np. z formaldehydem. Późniejsze traktowanie fenolami lub naftolami i formaldehydem, opisane w pierwszym zdaniu powyższego ustępu, może być również przeprowadzane w obecności odpadowego roztworu celulozy siarczynowej. Ponadto produkty kondensacji kwasów fenolosulfonowych i formaldehydu

można wprowadzać w reakcję najpierw z mocznikiem i formaldehydem, po czym otrzymane na skutek tego produkty kondensuje się z fenolem, odpadkowym roztworem celulozy siarczynowej i formaldehydem. Następnie produkty otrzymane przy kondensacji z mocznikiem i formaldehydem traktuje się odpadkowym roztworem celulozy siarczynowej i, w razie potrzeby, również formaldehydem, albo też kondensację kwasu fenolosulfonowego z formaldehydem, fenolem i, w razie życzenia, z mocznikiem przeprowadza się w obecności odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej.

W przypadkach, w których stosuje się jednocześnie fenole i odpadkowy roztwór celulozy siarczynowej, można zamiast nich stosować z korzyścią produkty kondensacji odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej i aromatycznych związków wodorotlenowych, otrzymywanych np. według patentu amerykańskiego nr 1 539 517 i patentu niemieckiego nr 480 898; te produkty kondensacji mogą być stosowane jako takie lub poddaje się je przedtem kondensacji z formaldehydem.

Kondensację przeprowadza się w środowisku kwaśnym lub obojętnym, a również w środowisku zasadowym, pod warunkiem jednak, że nie dotyczy to kondensacji odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej z fenolami lub ich pochodnymi albo z organicznymi kwasami sulfonowymi (lub ich produktami kondensacji z formaldehydem) w obecności formaldehydu. W przypadku środowiska zasadowego, w którym odczyn zasadowy uzyskuje się najkorzystniej przez działanie związkami potasowców lub wapniowców, dodaje się nieznaczne ilości kwaśnego siarczynu sodu w celu ułatwienia kondensacji. Kondensację w środowisku kwaśnym przeprowadza się najkorzystniej w stosunkowo niskich temperaturach, np. od 30° do 40°C; przy pracy w środowisku zasadowym korzystniejsze

jest ogrzewanie do wyższych temperatur, np. od 80 do 100°C lub też do temperatury wrzenia mieszaniny, podlegającej reakcji.

Garbniki wytwarzane sposobem według wynalazku niniejszego wykazują małą zawartość popiołu i korzystny stosunek substancji garbujących do niegarbujących. Ponieważ garbniki te można doprowadzać do stanu niskiego stopnia kwasowości, więc mogą one doskonale zastępować roślinne produkty garbnikowe.

Garbniki wytwarzane sposobem według wynalazku umożliwiają wyrób rozmaitych gatunków skóry w zależności od sposobu wytwarzania garbników; garbniki wytwarzane w środowisku kwaśnym nadają się do wyrobu skór miękkich, podczas gdy garbniki kondensowane w środowisku zasadowym nadają się do wyrobu skór sztywniejszych, nadających się na spody. Stosunek ilościowy poszczególnych składników stosowanych do wytwarzania garbników wpływa również na rodzaj otrzymywanej skóry; na ogół wytworzony gatunek skóry jest tym twardszy i mocniejszy, im większe ilości odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej były użyte przy kondensacji. Części wymienione w przykładach są podane w jednostkach wagowych.

Przykład I. 450 części mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, otrzymanych przez uwodornianie węgla brunatnego, sulfonuje się w temperaturze 100°C za pomocą 450 części stężonego kwasu siarkowego. Po dodaniu 25 części wody całość kondensuje się z 210 częściami 30%-owego roztworu formaldehydu w temperaturze od 30° do 35°C.

272 części otrzymanego produktu kondensacji miesza się z 800 częściami zobojętnionego około 50%-owego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej i 52 częściami wzmiankowanej wyżej mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli. Po dodaniu 24 części 30%-owego formaldehydu

całość kondensuje się w temperaturze od 35° do 40°C jednocześnie mieszając. Gdy cała ilość formaldehydu zostanie zużyta, zobojętnia się całość mlekiem wapiennym, a wapń strąca się roztworem siarczanu amonu i kwasu siarkowego. Po odessaniu siarczanu wapnia, otrzymany roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ przez dodanie mrówczanu amonu.

Podobny garbnik otrzymuje się przez kondensację produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu niniejszego, ze wspomnianą mieszaniną fenolu, krezolu, ksylenoli i formaldehydu i następną kondensację z zobojętnionym roztworem celulozy siarczynowej po ukończonej pierwszej kondensacji.

Przykład II. 227 części produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu I, kondensuje się z roztworem 24 części mocznika w 24 częściach wody i 40 częściach 30%owego formaldehydu w temperaturze od 35° do 40°C. Otrzymany produkt kondensuje się z 22 częściami mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, opisanej w przykładzie I, z 266 częściami zobojętnionego około 50%owego odpadowego roztworu celulozy siarczynowej, 150 częściami wody i 50 częściami 30%owego formaldehydu w temperaturze od 30 do 35°C, aż do chwili, gdy zniknie wolny formaldehyd. Po zobojętnieniu mlekiem wapiennym, strąceniu wapnia roztworem siarczanu amonu i kwasem siarkowym i odsączeniu siarczanu wapnia roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ przez dodanie mrówczanu amonu.

Ilości reagujących czynników, wymienionych w tym przykładzie, mogą być i inne; np. przy zastosowaniu 33 części mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, 400 części zobojętnionego około 50%owego odpadowego roztworu celulozy siarczynowej, 225 części wody i 75 części formaldehydu, albo 44 części mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, 532 części odpadowe-

go roztworu celulozy siarczynowej, 300 części wody i 100 części formaldehydu otrzymuje się garbniki podobne.

Przykład III. Roztwór 24 części mocznika w 24 częściach wody dodaje się do 227 części produktu otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu I. Następnie dodaje się powoli 40 części 30%owego formaldehydu w temperaturze od 35 do 40°C, całość miesza się z 50 częściami zobojętnionego około 50%owego odpadowego roztworu celulozy siarczynowej i 50 częściami 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu, a następnie kondensuje w temperaturze od 35 do 40°C z 20 częściami 30%owego formaldehydu. Po zobojętnieniu mlekiem wapiennym i po strąceniu wapnia siarczanem amonu i kwasem siarkowym roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ za pomocą octanu amonu.

Przykład IV. 122 części produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu I, kondensuje się w temperaturze od 35 do 40°C z roztworem 13 części mocznika w 13 częściach wody i z 21 częściami 30%owego formaldehydu. Po dodaniu 32 części wody i 23 części mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, opisanej w przykładzie I, oraz 11 części 30%owego formaldehydu temperaturę utrzymuje się na wysokości 30—35°C przy jednoczesnym mieszaniu. Niejednorodną mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 230 częściami wody i zobojętnia mlekiem wapiennym. Następnie dodaje się 400 części zobojętnionego około 50%owego odpadowego roztworu celulozy siarczynowej oraz roztwór 8 części kwaśnego siarczynu sodu w 16 częściach wody i 70 częściach 30%owego formaldehydu, po czym całość ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 90—95°C. Po strąceniu wapnia za pomocą siarczanu amonu i kwasu siarkowego roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ przez dodanie mrówczanu lub octanu am-

nu. Otrzymuje się garbnik służący do wyrobu skóry miękkiej.

Jeżeli zamiast wspomnianych ilości użyje się 600 — 800 części zobojętnionego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej, wówczas otrzymuje się garbniki służące do wyrobu twardszych i mocniejszych skór.

Przykład V. 272 części produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu I, miesza się z 800 częściami zobojętnionego około 50⁰/o-owego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej. Po dodaniu roztworu 29 części mocznika w 29 częściach wody mieszaninę kondensuje się z 48 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu w temperaturze od 35 do 40°C. Następnie traktuje się ją w tej samej temperaturze 52 częściami mieszaniny fenolu, krezolu i ksylenoli, opisanej w pierwszym ustępie przykładu I, oraz 24 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu. Gdy cały formaldehyd został już zużyty, całość zobojętnia się mlekiem wapiennym, wapń strąca się kwasem siarkowym i siarczanem amonu, a roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ za pomocą mrówczanu amonu. Kolejność dodawania poszczególnych składników w powyżej opisanym sposobie pracy może być różna. Zmieniać się może również stosunek ilościowy mieszaniny fenolo-krezolo-ksylenolowej do formaldehydu, np. można użyć 78 części mieszaniny fenolo-krezolo-ksylenolowej zamiast wzmiankowanych 52 części i 36 części formaldehydu zamiast wzmiankowanych 24 części.

Można wytworzyć opisany garbnik również i bez zobojętniania mlekiem wapiennym; w tym przypadku dodaje się określoną ilość kwasu siarkowego i siarczanu amonu, służących do strącenia wapnia zawartego w odpadkowym roztworze celulozy siarczynowej.

Przykład VI. 450 części krezolu sulfonuje się za pomocą 450 części stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 100°C.

Sulfonowaną mieszaninę rozcieńcza się 25 częściami wody i kondensuje w temperaturze od 30 do 35°C z 210 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu.

170 części otrzymanego produktu miesza się z roztworem 18 części mocznika w 18 częściach wody i kondensuje w temperaturze od 35 do 40°C z 30 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu. Całość rozcieńcza się 41 częściami wody i dodaje 52 części 25⁰/o-owego amoniaku, dzięki czemu otrzymuje się produkt, którego 10 g zużywa 11 — 12 cm³ normalnego roztworu sody żrącej. Produkt ten traktuje się w temperaturze 35 — 40°C 33 częściami krezolu i 15 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu; po zużyciu całkowitym formaldehydu dodaje się 14 części 25⁰/o-owego amoniaku, a produkt kondensacji miesza się z 500 częściami zobojętnionego około 50⁰/o-owego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej w temperaturze od 35 do 40°C, a następnie w tej samej temperaturze poddaje się go reakcji z 15 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu aż do całkowitego zużycia go.

Po zobojętnieniu mlekiem wapiennym i strąceniu wapnia kwasem siarkowym i siarczanem amonu otrzymany roztwór garbnika doprowadza się do wartości $p_H = 3$ przez dodanie soli amonowej kwasu organicznego.

Przykład VII. 245 części produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu I, traktuje się w temperaturze od 30 do 35°C roztworem 26 części mocznika w 26 częściach wody i 45 częściami 30⁰/o-owego formaldehydu.

500 części zobojętnionego około 50⁰/o-owego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej ogrzewa się w 100°C w ciągu 5 godzin ze 120 częściami mieszaniny fenolo-krezolo-ksylenolowej, opisanej w pierwszym ustępie przykładu I, i 30 częściami 96⁰/o-owego kwasu siarkowego.

Oba produkty, otrzymane według 1-go i 2-go ustępów tego przykładu miesza się ze sobą i ogrzewa w ciągu około 5 godzin w temperaturze 100°C z 40 częściami 30%-owego formaldehydu. Większą część kwasu siarkowego usuwa się za pomocą wapna, a otrzymany roztwór doprowadza się do wartości $p_H = 3$ przez dodanie sody żrącej.

Przykład VIII. 500 części około 50%-owego zobojętnionego odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej, 120 części mieszaniny fenolo-krezolo-ksylenolowej, wymienionej w pierwszym ustępie przykładu I, i 30 części 96%-owego kwasu siarkowego ogrzewa się w ciągu 5 godzin w temperaturze 100°C, a następnie po dodaniu 60 części 30%-owego formaldehydu jeszcze w ciągu dalszych 5 godzin w temperaturze 100°C.

380 części produktu, otrzymanego według pierwszego ustępu przykładu VI, traktuje się 40 częściami mocznika, 40 częściami wody i 66 częściami 30%-owego formaldehydu.

Produkty otrzymane według 1-go i 2-go ustępu tego przykładu miesza się ze sobą; mieszaninę zobojętnia się mlekiem wapniowym, a następnie ogrzewa w ciągu około 5 godzin w temperaturze 100°C z 50 częściami 30%-owego formaldehydu. Po usunięciu nadmiaru wapnia za pomocą kwasu

siarkowego wartość p_H otrzymanego roztworu garbnika doprowadza się do 3.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbników, znamienny tym, że rozpuszczalny w wodzie produkt sulfonowany, otrzymany przez kondensację fenoli z formaldehydem, poddaje się działaniu fenolu i formaldehydu w obecności odpadkowego roztworu celulozy siarczynowej.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że działa się fenolem i formaldehydem na rozpuszczalny w wodzie sulfonowany produkt otrzymany przez kondensację fenolu z formaldehydem, przy czym działa się następnie z jednej strony odpadkowym roztworem celulozy siarczynowej, a z drugiej strony — mocznikiem i formaldehydem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że działa się fenolem i formaldehydem na rozpuszczalny w wodzie sulfonowany produkt kondensacji fenolu z formaldehydem, po czym działa się odpadkowym roztworem celulozy siarczynowej oraz mocznikiem i formaldehydem.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. J. Wyganowski
rzecznik patentowy