

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29774

Kl. 28 a, 6

I G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

Sposób wytwarzania garbników

Patent dodatkowy do patentu nr 24689

0140, 3/24

Zgłoszono 29 września 1937

Udzielono 6 maja 1941

Pierwszeństwo: 2 października 1936 (Niemcy)

Najdłuższy czas trwania patentu do 15 marca 1952

Przedmiotem patentu nr 24689 jest sposób polepszania garbującego działania odpadkowego ługu posiarczynowego. Sposób według tego patentu jest znamieny tym, że do ługu odpadkowego po celulozie siarczynowej dodaje się produktów rozpraszalnych w tym ługu, lecz nie wykazujących same przez się właściwości garbowania oraz trudno rozpuszczalnych w wodzie lub nierozpuszczalnych w wodzie; produkty te można otrzymywać przez kondensację związków aromatycznych, zawierających grupy wodorotlenowe, ze środkami łączącymi rdzenie tych związków, przy czym mieszanie przed użyciem do garbowania

zakwasza się w sposób zwykły. Sposób według patentu nr 24689 opiera się na spostrzeżeniu, że odpadkowy ług posiarczynowy można wyzyskać w ten sposób do wytwarzania cennych garbników.

Obecnie wykryto, że zagadnienie to można również rozwiązać i w ten sposób, że ług odpadkowy po celulozie siarczynowej miesza się z produktami kondensacji, które można otrzymywać przez reakcję związków o aromatycznie związanych grupach wodorotlenowych z węglowodanami względnie materiałami zawierającymi węglowodany. Jedną z odmian nowego sposobu polega na tym, że tak wytworzone produkty

traktuje się jeszcze przy podgrzewaniu aldehydami lub środkami odszczepiającymi aldehydy.

Wspomnianych powyżej produktów pochodzących ze związków o aromatycznych grupach wodorotlenowych oraz z węglowodanów nie można było dotychczas stosować do celów garbowania z powodu ich nierozpuszczalności w wodzie. Natomiast garbniki, które można otrzymywać sposobem według wynalazku, są cieczami zupełnie przezroczystymi, które można mieszać z wodą w każdym stosunku, przy czym wykazują one dobre właściwości garbarskie. Nadają one skórze surowej charakter skóry garbowanej garbnikami roślinnymi. Garbniki, które można otrzymywać przez traktowanie wtórne produktów reakcji związków aromatycznych o grupach wodorotlenowych z węglowodanami, aldehydami albo związkami odszczepiającymi aldehydy, dają skórę nieco pełniejszą, niż produkty nie traktowane wtórnie.

Produkty kondensacji węglowodanów ze związkami o aromatycznych grupach wodorotlenowych są znane. Ich wytwarzanie może się odbywać w warunkach najrozmaitszych przy użyciu najrozmaitszych katalizatorów, jak to np. podano w patencie niemieckim nr 247 181 oraz w patencie amerykańskim nr 1 593 342. Jako związki o aromatycznych grupach wodorotlenowych stosuje się przede wszystkim fenol i krezol. Węglowodany można stosować zarówno w postaci czystej, jak i w postaci mieszaniny węglowodanów albo też z ich naturalnymi domieszkami. Jako przykłady można podać: cukier gronowy, skrobię, cukier trzcinowy, celulozę w postaci błonnika albo lintersu, jak również drewno i słomę różnego pochodzenia. Łączenie otrzymanych z nich produktów kondensacji z odpadkowym ługiem posiarczynowym można skutecznie przez proste mieszanie w temperaturze podwyższonej. Stosunki ilościowe odpadkowego ługu posiarczynowego

z jednej strony i wspomnianych produktów kondensacji z drugiej strony mogą się wahać w szerokich granicach. Garbnik nadający się do użytku otrzymuje się np., jeżeli zastosuje się produkty kondensacji węglowodanów z aromatycznymi związkami wodorotlenowymi w ilości około 5% w stosunku do 60%-owego ługu posiarczynowego. Górną granicę stosowanych ilości produktów kondensacji określa się w ten sposób, że otrzymana po dodaniu niej ciecz musi być jeszcze przezroczysta.

Przykład I. 100 części żywicy, wytworzonej ze 100 części glukozy, 350 części fenolu i kwasu solnego, po odpędzeniu z parą wodną nadmiaru fenolu rozprasza się przy mieszaniu w temperaturze 50°C w 1000 częściach zagęszczonego odpadkowego ługu posiarczynowego o 35°Bé.

Otrzymuje się ciemnoczerwonobrunatną substancję dobrze rozpuszczalną w wodzie, która po rozcieńczeniu wodą i zakwaszeniu kwasem mrówkowym do odczynu słabo kwaśnego wobec papierka kongo daje przy garbowaniu mocną jasnobrunatną pełną skórę garbowaną.

Przykład II. 80 części żywicy według przykładu I rozprasza się w 1000 częściach zagęszczonego i przefermentowanego odpadkowego ługu posiarczynowego o 32°Bé, po czym przez 2 godziny ogrzewa się, mieszając z 50 częściami 30%-owego aldehydu mrówkowego. Produkt reakcji po rozcieńczeniu wodą i zakwaszeniu daje roztwory o dobrej zdolności garbowania.

Przykład III. 120 części żywicy, wytworzonej ze 100 części lewulozy, 350 części fenolu i kwasu solnego, po oddestylowaniu w próżni 150 części fenolu, rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 35°Bé i mieszając ogrzewa w ciągu godziny do 80°C.

Po rozcieńczeniu wodą i zakwaszeniu kwasem glikolowym można stosować produkt reakcji bezpośrednio do garbowania.

Przykład IV. 120 części żywicy, wy-

tworzonej ze 100 części skrobi, 350 części fenolu i kwaśnego siarczanu sodowego, po odpędzeniu nadmiaru fenolu rozprasza się w 100 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 35°Bè. Roztwór rozcieńczony i zakwaszony kwasem octowym można stosować do garbowania skór.

Przykład V. 300 części żywicy, wytworzonej ze 100 części cukru trzcinowego, 350 części fenolu i kwasu solnego, po oddestylowaniu w próżni 40 części fenolu, rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 28°Bè.

Produkt reakcji rozcieńczony wodą i zakwaszony kwasem mrówkowym daje podczas garbowania skórę dobrze wypełnioną.

Przykład VI. 150 części żywicy, wytworzonej ze 100 części galaktozy, 350 części fenolu i kwasu solnego po oddestylowaniu w próżni 100 części fenolu rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 32°Bè przy mieszaniu ogrzewa do 90°C z 60 częściami 30%-owego aldehydu mrówkowego w ciągu pół godziny.

Osiąga się działanie garbujące, jak w poprzednich przykładach.

Przykład VII. 80 części żywicy, wytworzonej ze 100 części bielonej bawełny, 350 części fenolu i kwasu solnego, po odpędzeniu z parą wodną nadmiaru fenolu rozprasza się w 1000 częściach prefermentowanego odpadkowego ługu siarczynowego o 35°Bè w temperaturze 100°C. Osiąga się działanie garbujące, jak w poprzednich przykładach.

Przykład VIII. 100 części żywicy, wytworzonej ze 100 części ksylozy, 350 części fenolu i kwasu solnego, po oddestylowaniu w próżni 150 części fenolu rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu siarczynowego o 28°Bè w temperaturze 70°C.

Osiąga się działanie garbujące jak wyżej.

Przykład IX. 50 części żywicy, wytworzonej z 100 części mąki ziemniaczanej,

350 części fenolu i chlorku tionylu, po odpędzeniu z parą wodną nadmiaru fenolu, rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu siarczynowego o 35°Bè i ogrzewa z 20 częściami aldehydu octowego w ciągu godziny w temperaturze 70°C.

Osiąga się działanie garbujące jak wyżej.

Zamiast mąki ziemniaczanej można z takim samym skutkiem stosować płatki ziemniaczane.

Przykład X. 80 części żywicy, wytworzonej ze 100 części słomy żytniej, 350 części fenolu i kwasu solnego, po oddestylowaniu 180 części fenolu rozprasza się w 100 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 35°Bè i ogrzewa w ciągu 2 godzin w temperaturze do 50°C z 40 częściami 30%-owego aldehydu mrówkowego.

Osiąga się działanie garbujące, jak w przykładach poprzednich.

Zamiast słomy żytniej można również stosować słomę innych gatunków zboża, plewy albo siano.

Przykład XI. 100 części żywicy, wytworzonej z 100 części pszenicy, 250 części fenolu i stężonego kwasu siarkowego, rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 32°Bè i mieszając ogrzewa się w ciągu pół godziny z 40 częściami aldehydu mrówkowego 30%-owego do 110°C.

Osiąga się działanie garbujące jak wyżej.

Zamiast pszenicy można również stosować inne zboża.

Przykład XII. 100 części żywicy, wytworzonej ze 100 części makuchów sojowych, 350 części fenolu i trójchlorku fosforu, po odpędzeniu z parą wodną nadmiaru fenolu, rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarczynowego o 35°Bè i kondensuje w ciągu godziny w temperaturze 80°C z 60 częściami 30%-owego aldehydu mrówkowego.

Osiąga się działanie garbujące, jak w poprzednich przykładach.

Zamiast makuchów sojowych można również stosować makuchy arachisowe, makuchy z orzecha kokosowego albo z pestek palmowych.

Przykład XIII. 150 części żywicy, wytworzonej ze 100 części trocin buczynowych, 350 części fenolu i kwasu solnego, po oddestylowaniu w próżni 140 części fenolu rozprasza się w 1000 częściach odpadkowego ługu posiarzynowego o 32°Bé i mieszając ogrzewa się do 90°C w ciągu godziny z 80 częściami 30%-owego aldehydu mrówkowego.

Osiąga się działanie garbujące jak wyżej.

Zamiast drzewa bukowego można stosować drzewo świerkowe, sosnowe i podobne.

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

Sposób wytwarzania garbników z odpadkowego ługu posiarzynowego według patentu nr 24689, znamienny tym, że do odpadkowego ługu siarczynowego dodaje się produktów reakcji związków o aromatycznych grupach wodorotlenowych i węglowodanów lub materiałów zawierających węglowodany, przy czym otrzymane produkty ewentualnie poddaje się obróbce wtórnej aldehydami albo materiałami odszczepiającymi aldehydy.

I. G. F a r b e n i n d u s t r i e
A k t i e n g e s e l l s c h a f t

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy