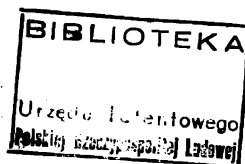


C14c 3/18



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43799

Kl. 28 a, 6

VEB Fettchemie*)

Karl-Marx-Stadt, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania produktów kondensacji działających garbująco

Patent trwa od dnia 2 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 3 grudnia 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania produktów kondensacji działających garbująco z dwuoksydwufenylosulfonu, kwaśnego siarczynu sodowego, ługu sodowego i formaldehydu.

Szczególnie ważne dla przemysłu skórzanego przy wytwarzaniu białych skór, są odpowiednie syntetyczne garbniki garbujące światłotrwale. Tego rodzaju garbniki można otrzymać znanymi sposobami przez poddanie reakcji dwuoksydwufenylosulfonów, soli kwasu siarkawego i formaldehydu. Taka reakcja może przebiegać przy zastosowaniu temperatur powyżej 100°C, pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym na każdą cząsteczkę dwuoksydwufenylosulfonu stosuje się jedną cząsteczkę albo więcej formaldehydu, jak też jedną cząstecz-

kę albo więcej soli kwasu siarkawego.

Znane jest również wprowadzanie na każdą cząsteczkę dwuoksydwufenylosulfonu mniej aniżeli jednej cząsteczki kwaśnej soli kwasu siarkawego i nadmiaru formaldehydu, przy czym reakcja przebiega także w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem. W celu zwiększenia szybkości reakcji dodaje się alkaliów, jak ług sodowy.

Dalej znane jest poddawanie produktów reakcji otrzymanych z dwuoksydwufenylosulfonów soli kwasu siarkawego i formaldehydu w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem reakcji z kwasami karboksylowymi albo kwasami sulfonowymi szeregu aromatycznego, jak też z formaldehydem w roztworze alkalicznym, w celu otrzymania produktów końcowych o działaniu garbującym.

Reakcję dwuoksydwufenylosulfonów z kwaśną solą kwasu siarkawego i z formaldehydem w roztworze wodnym z dodatkiem ługu

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Günter Reich i inż. Wolfgang Rödel.

sodowego prowadzi się w autoklawach z miesza-
niem, w temperaturze 150—155°C.

W wymienionych reakcjach stosuje się na
każdą cząsteczkę dwuoksydwufenylosulfonu
nie więcej aniżeli trzy cząsteczki formaldehy-
du, korzystnie w granicach 1—2 cząsteczek.

Reakcję podstawionych dwuoksydwufenylo-
sulfonów, np. dwuoksydwumetylodwufenylo-
sulfonu z formaldehydem i solami kwasu siar-
kawego można jednak przeprowadzić, jak wia-
domo pod normalnym ciśnieniem przez zwykłe
gotowanie przy chłodzeniu zwrotnym.

Dalej zalecano dwuoksydwufenylosulfon (któ-
ry reaguje zazwyczaj tylko przy zastosowaniu
ostrzejszych warunków reakcji, to znaczy
w podwyższonej temperaturze i pod ciśnie-
niem) wstępnie kondensować z formaldehy-
dem, względnie z formaldehydem i aroma-
tycznymi kwasami sulfonowymi, najpierw
w temperaturze około 100°C, w celu otrzy-
mania związków pośrednich, które z kolei
poddaje się reakcji z formaldehydem i solami
kwasu siarkawego (mieszanina siarczynu i kwa-
śnego siarczynu).

W sposobach tych, w których pracuje się
pod normalnym ciśnieniem i w których na
każdą cząsteczkę sulfonu użytego, jako sub-
stancja wyjściowa, stosuje się nie więcej ani-
żeli dwie cząsteczki formaldehydu, wychodzi
się albo z podstawionego dwuoksydwufenylo-
sulfonu, substancji wyjściowej trudnej do wy-
odrębnienia, albo z dwuoksydwufenylosulfonu
poddanego wstępnej kondensacji.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się
wartościowe garbniki w procesie prostym i ła-
twym do przeprowadzenia przez poddanie re-
akcji dwuoksydwufenylosulfonu, nie podsta-
wionego i nie poddanego wstępnej kondensa-
cji, kwaśnego siarczynu sodowego, ługu sodo-
wego i formaldehydu w środowisku wodnym,
bez konieczności prowadzenia reakcji w na-
czyniach ciśnieniowych.

Według wynalazku do wodnej mieszaniny
dwuoksydwufenylosulfonu i ługu sodowego do-
daje się w temperaturze pokojowej w dowol-
nej kolejności kwaśny siarczyn sodowy oraz
więcej aniżeli 3 cząsteczki formaldehydu na
każdą cząsteczkę dwuoksydwufenylosulfonu,
po czym po ogrzaniu mieszaniny przeprowa-
dza się kondensację, w temperaturze około
100°C pod normalnym ciśnieniem.

Do reakcji wprowadza się 3—7,5 cząsteczek
formaldehydu na każdą cząsteczkę dwuoksy-
dwufenylosulfonu, przy czym w gotowym pro-
dukcie nie stwierdza się obecności wolnego

formaldehydu. Ilości wprowadzonego kwaś-
nego siarczynu sodowego wynoszą 1,1—2 czą-
steczek, wodorotlenku sodowego w postaci łu-
gu sodowego 1,7—2,9 cząsteczek na każdą czą-
steczkę dwuoksydwufenylosulfonu. Najkorzyst-
niejsze ilości reagentów oraz ich wzajemny
stosunek dobiera się w poszczególnych przy-
padkach na podstawie wstępnych badań. Przez
odpowiedni dobór ilości składników można
wpłynąć na określone właściwości gotowego
produktu, np. na rozpuszczalność produktu
kondensacji w środowisku kwaśnym.

Kolejność, według której tworzy się w tem-
peraturze pokojowej mieszaninę z dwuoksy-
dwufenylosulfonu, ługu sodowego i wody jest
obojętna. Również obojętna jest kolejność do-
dawania do tej mieszaniny formaldehydu
i kwaśnego siarczynu sodowego, przy czym
można również dodawać równocześnie obydwie
składowe. Korzystne jest przy tym wprowa-
dzenie formaldehydu (w postaci formaliny)
i roztworu kwaśnego siarczynu sodowego
w określonym okresie czasu nie przekraczają-
cym 15 minut. Po otrzymaniu mieszaniny ze
wszystkich substancji wyjściowych podgrzewa
się ją do temperatury około 100°C i w końcu
kondensuje w ciągu 8—10 godzin, przy chłó-
dzeniu zwrotnym. Produkt skondensowany
w środowisku alkalicznym nastawia się za po-
mocą kwasu octowego do pożądanej warto-
ści pH.

Produkt kondensacji można również w zwy-
kły sposób wysolic za pomocą siarczanu amo-
nowego z dodatkiem kwasu siarkowego. Wy-
solony produkt rozrabia się według potrzeby
z wodą i nastawia do pożądanej wartości pH
za pomocą kwasu octowego albo amoniaku.
Wytworzone w ten sposób produkty końcowe
dają przy garbowaniu białe, odporne na świa-
tło skóry o dobrej pełności.

Przykład I. 390 g 4,4'-dwuoksydwufe-
nylosulfonu wprowadza się mieszając w tempe-
raturze pokojowej do mieszaniny składającej
się z 195 g wody i 482 g ługu sodowego
(30%-wego). Następnie dodaje się 650 g kwaś-
nego siarczynu sodowego (38%-wego), a póź-
niej 975 g formaldehydu (30%-wego). W koń-
cu mieszaninę ogrzewa się i kondensuje w tem-
peraturze 100°C pod normalnym ciśnieniem
w ciągu 10 godzin, przy chłodzeniu zwrot-
nym.

Po skończonej kondensacji produkt konden-
sacji nastawia się do pożądanej wartości pH
za pomocą kwasu octowego.

Przykład II. 188 g wody, 463 g ługu sodowego (30%-wego) i 375 g 4,4'-dwuoksydwufenylosulfonu miesza się w temperaturze pokojowej. Do mieszaniny dodaje się 813 g formaldehydu (30%-wego), a po tym 625 g kwaśnego siarczynu sodowego (38%-wego). Mieszaninę ogrzewa się i kondensuje w temperaturze 100° C pod normalnym ciśnieniem, w ciągu 9,5 godzin, przy chłodzeniu zwrotnym.

Produkt kondensacji nastawia się do pożądanej wartości pH za pomocą kwasu octowego.

Przykład III. Do mieszaniny 560 g 4,4'-dwuoksydwufenylosulfonu, 210 g wody i 518 g ługu sodowego (30%-wego) dodaje się mieszając w temperaturze pokojowej 200 g kwaśnego siarczynu sodowego (38%-wego). Następnie dodaje się 1050 g formaldehydu (30%-wego) i 500 g kwaśnego siarczynu sodowego (38%-wego). Mieszaninę ogrzewa się w ciągu 9,5 godzin, w temperaturze 100°C pod normalnym ciśnieniem, przy chłodzeniu zwrotnym.

500 g produktu kondensacji wysala się w temperaturze 60°C za pomocą mieszaniny składającej się ze 150 g siarczynu amonowego, 45 g stężonego kwasu siarkowego i 175 g wody.

Wysolony produkt rozrabia się w zależności od potrzeby wodą i nastawia do pożądanej wartości pH za pomocą kwasu octowego albo amoniaku.

Przykład IV. Do mieszaniny składającej się z 499 g ługu sodowego (30%-wego), 203 g wody i 405 g 4,4'-dwuoksydwufenylosulfonu doprowadza się w temperaturze pokojowej w ciągu 10 minut równocześnie oddzielnymi przewodami 810 g kwaśnego siarczynu sodowego (38%-wego) i 1012 g formaldehydu (30%-wego). Otrzymaną mieszaninę następnie ogrzewa się i kondensuje w ciągu 9 godzin,

w temperaturze 100°C pod normalnym ciśnieniem, przy chłodzeniu zwrotnym.

Produkt kondensacji przerabia się dalej, jak opisano w przykładzie III.

Przykład V. Do mieszaniny składającej się z 360 g 4,4'-dwuoksydwufenylosulfonu, 180 g wody, 444 g ługu sodowego (30%-wego) wprowadza się mieszając w temperaturze pokojowej 959 g formaldehydu i 600 g kwaśnego siarczynu sodowego (38%-wego). Mieszaninę kondensuje się w temperaturze 100°C pod normalnym ciśnieniem, w ciągu 10 godzin, przy chłodzeniu zwrotnym.

Produkt kondensacji po ukończonej kondensacji nastawia się do pożądanej wartości pH za pomocą kwasu octowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania produktów kondensacji działających garbująco przez reakcję nie poddanego i nie poddanego wstępnej kondensacji dwuoksydwufenylosulfonu, kwaśnego siarczynu sodowego, ługu sodowego i formaldehydu w środowisku wodnym, znamienny tym, że do wodnej mieszaniny dwuoksydwufenylosulfonu i ługu sodowego dodaje się w temperaturze pokojowej w dowolnej kolejności kwaśny siarczyn sodowy, jak też więcej aniżeli 3 cząsteczki formaldehydu na każdą cząsteczkę dwuoksydwufenylosulfonu, po czym po ogrzaniu przeprowadza się kondensację w temperaturze około 100°C pod normalnym ciśnieniem.

VEB Fettchemie

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy