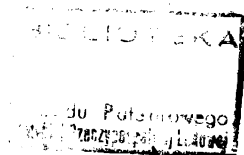


2

2

8 lutego 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

CA 143/50

Nr 2904.

Kl. 12 q 22.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning
(Höchst n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania garbników.

Zgłoszono 6 lutego 1924 r.

Udzielono 16 września 1925 r.

Pierwszeństwo: 7 lutego 1923 r. dla zastrz. 1 i 2; 1 maja 1923 r. dla zastrz. 3;

18 lipca 1923 r. dla zastrz. 4 i 5 (Niemcy).

Zauważono, że produkty kondensacji o charakterze żywicy, powstałe w sposób znany z fenolów lub ich pochodnych, reagują łatwo w postaci soli alkalicznych z kwasami aralkilochlorowcosulfonowymi, np. z kwasem sulfonowym chlorku benzylu (kwasem benzylochlorosulfonowym) lub wogóle z kwasami sulfonowymi, posiadającymi chlorowiec, dający się zamienić. W ten sposób powstają zupełnie nieoczekiwane kwasy sulfonowe z łatwością rozpuszczalne w wodzie, które względem tkanki zwierzęcej zachowują się, jak garbniki prawdziwe.

Nowe garbniki odznaczają się szczególnie cennymi własnościami nie spotykanymi dotychczas między garbnikami syntetycznymi. Garbniki te zachowują się jak

ekstrakty roślinne i czynią skórę miękką, która przypomina skórę wygarbowaną za pomocą mimozy. Własność garbnicza jest tak wielką, iż pozwala pominąć niektóre czynności dokonywane podczas garbowania skór. Szczególne znaczenie posiada fakt że nowe garbniki można stosować same bez jakichkolwiek domieszek. Tę nadzwyczajną zdolność garbowania garbników, o których mowa, w porównaniu do innych znanych produktów syntetycznych należy przypisać obecności zewnętrznej grupy sulfonowej. Otrzymuje się ciała podobne, skoro produkty powstałe na skutek kondensacji fenolów, krezolów i t. d. z kwasami sulfonowymi, zawierającymi chlorowiec wymienialny np. otrzymany z kwasu benzylochlorosulfonowego i sulfobenzy-

loeter, poddaje się kondensacji z aldehydami. Niekiedy w takich wypadkach korzystnie jest przeprowadzić proces ten pod ciśnieniem. Z kwasów sulfonowych najbardziej odpowiedniami okazały się kwasy: z szeregu aromatycznego kwas nitrochlorobenzolosulfonowy i z szeregu tłuszczowych np. kwas chloroetanosulfonowy.

Przeprowadzając kondensację w obecności katalizatorów, jak chlorek cynkowy, chlorek glinowy lub bez nich, otrzymuje się również produkty rozpuszczalne w wodzie, posiadające wybitne własności garbnicze. Mianowicie okazało się, że kwasy aralkilochlorowcosulfonowe względnie odpowiadające im sulfochlorki kondensują się nie tylko z ciałami już utworzonymi o charakterze żywcowym lub fenolowym, lecz wogóle z węglowodarami aromatycznymi, jak naftalen, fenantren, karbazol i ich pochodne, jak i ich produkty kondensacji, i są w stanie przekształcić się na związki rozpuszczalne w wodzie o dobrych własnościach garbniczych.

Wreszcie kwasy aralkilochlorowcosulfonowe względnie ich chlorki dają, dzięki kondensacji wewnętrznej, a więc bez dodania drugiego czynnika, rozpuszczalne w wodzie produkty, które strącają klej i garbują skórę zwierzęcą.

Przykłady:

1) 115 cz. *p*-benzylochlorosulfonianu sodowego rozpuszcza się w 400 cz. wody i roztwór dodaje się powoli do 60 cz. produktów, otrzymanych drogą kondensacji krezolu technicznego i paraldehydu w 65 cz. stężonego ługu sodowego (40° Bé) i około 100 — 150 cz. wody w temp. 60 — 70° C. Po dodaniu całej ilości roztwór klarowny o odczynie alkalicznym gotuje się jeszcze w ciągu dwóch godzin; pod koniec roztwór jest jeszcze nieco alkaliczny. Po uwolnieniu roztworu zapomocą sączenia od nieznacznych zanieczyszczeń, przesącz zobojętnia się, dodając nieco kwasu octowego

lub rozcieńczonego kwasu siarkowego, podzem zagęszcza się go, najkorzystniej przez odparowanie w próżni na syrop. Ten ostatni uwalnia się przez wyciskanie od obficie wydzielonej soli kuchennej i po ustaleniu zawartości garbników, po słabem zakwaszeniu, stosuje się bezpośrednio do garbowania.

Na 100 cz. skór bierze się roztwór rozcieńczony wodą w ilości odpowiadającej 23—25 cz. garbnika, dodając go do skór w beczce coraz to większymi porcjami w ciągu 16 godzin. Po 20 — 24 godzinach garbowanie się kończy. Skóry płocze się, prostuje i suszy. Są one bardzo jasne, pełne i miękkie i pod każdym względem przypominają skóry, wygarbowane zapomocą ekstraktów roślinnych.

2) 150 cz. eteru fenoksysulfobenzylowego, otrzymanego drogą przekształcenia mieszaniny *o*-i *p*-benzylochlorosulfonianu sodowego z tak zwanym przemytym kwasem karbolowym t. j. mieszaniną fenolu, krezolu i wyższych homologów, miesza się z 65 cz. aldehydu mrówkowego (30%), 300 cz. wody i 30 cz. stężonego kwasu solnego. Roztwór gotuje się, stosując chłodnicę zwrotną, w ciągu kilku godzin, odsącza ciała nierozpuszczone, przesącz zobojętnia, dodając jakiegokolwiek kwasu i przerabia dalej w sposób podany w przykładzie 1.

Po odparowaniu i wyciśnięciu wydzielonej soli otrzymuje się syrop, który po ustaleniu zawartości garbników można stosować po lekkim zakwaszeniu również bezpośrednio do garbowania.

Garbowanie skutecznia się według przepisu, podanego w przykładzie 1. Wygarbowane skóry posiadają takie same własności, jak i skóry, o których mowa powyżej.

3) 120 cz. mieszaniny ksylosulfochlorków, otrzymanych z ksylołu technicznego działaniem kwasu chlorosulfonowego, przerabia się, przepuszczając chlor, na mieszaninę odpowiadających im metylowanych sul-

fochlorków benzylochorku (Benzylchlorid-sulfchlorid). Po zmydleniu i rozpuszczeniu w wodzie związku alkalicznego kwasu toluolochlorosulfonowego roztwór daje z roztworem alkalicznym β - czterohydronaftolu kwas benzyloeterosulfonowy czterohydronaftolu. Kwas wydzielony zakwaszeniem, już jako taki, wykazuje własności garbnicze. Miesza się go z 400 cz. wody i 40 cz. aldehydu mrówkowego (36%) i gotuje, dodając 10 — 12 cz. stężonego kwasu solnego dopóty, dopóki nie zniknie aldehyd i dopóki próba nie straci roztworu żelatynowego. Roztwór można stosować, jak w przykładach poprzednich, bezpośrednio do garbowania; można go również po oddzieleniu od nieorganicznych części składowych zagęścić.

4) 130 cz. 2-chlorotoluolo-4-sulfochloroku daje po wprowadzeniu obliczonej ilości chloru 2-chlorobenzylo-chlorosulfochlorok, ten zaś po zmydleniu i zobojętnieniu ługiem sodowym daje sól sodową sulfokwasu. Po zadaniu jego roztworu wodnego produktem kondensacji naftolu i paraldehydu otrzymuje się nader cenny garbnik.

5) Jeżeli 50 cz. krezolu technicznego o temp. 0—5° C zadaje się, mieszając i chłodząc z zewnątrz, 65 cz. siarczku węgla najkorzystniej w roztworze benzolowym lub chloroformowym, a po dodaniu całej ilości siarczku i zaprzestaniu wydzielania się chlorowodoru podniesie się stopniowo temperaturę i wreszcie odparuje całkowicie rozpuszczalnik, to otrzymuje się żółtą, jak miód miękką masę. Przepuszczając przez tę ostatnią bezpośrednio parę wodną, uwalnia się ją od krezolu nieuległego zmianie, poczem rozpuszcza, ogrzewając ją z 65 cz. stężonego ługu sodowego i 150 cz. wody. W temp. 70 — 90° C i do alkalicznego roztworu żywcowego dodaje się 70 cz. benzalchlorosulfonianu sodowego. Po zakończeniu przemiany zakwasza się. Otrzymany w ten sposób roztwór garbnika zamienia su-

rową skórę w skórę wyprawioną, nader cenną.

6) 120 cz. produktu otrzymanego drogą kondensacji rezorcyny i benzaldehydu rozpuszcza się w 50 cz. wody i 50 cz. ługu sodowego. Do roztworu w temperaturze zwykłej dodaje się 60 cz. *p*-benzylochlorosulfonianu sodowego i masę ogrzewa w ciągu 10—20 minut do temp. 80 — 85° C. Dalszą przeróbkę na garbnik gotowy uskutecznia się w sposób opisany w przykładach poprzednich. Skóry wyprawione tym garbnikiem są co do jakości takie same, jak i skóry wyprawione najlepszymi garbnikami roślinnymi.

7) 100 cz. produktu otrzymanego drogą kondensacji oddziaływaniem chloru cynkowego na rezorcynę rozpuszcza się w 60 cz. ługu sodowego (40° Bé) i 200 cz. wody i po ogrzaniu do 100° C do wrzącego roztworu dolewa się 80 cz. rozpuszczonego w wodzie benzylochlorosulfonianu sodowego. Po zakończonej reakcji dalszą przeróbkę uskutecznia się w sposób, podany w przykładach poprzednich. Otrzymuje się garbnik o własnościach nader cennych, odznaczający się tem, że garbowanie przebiega nader szybko.

8) 70 cz. produktu kondensacji otrzymanego oddziaływaniem chlorosiarczku na fenol rozpuszcza się w 200 cz. wody i 65 cz. ługu sodowego (40° Bé) i roztwór miesza z 120 cz. *o*-nitro-*p*-chlorobenzolosulfonianu sodowego i masę tę w ciągu 2 godzin ogrzewa do 130 — 140° C pod ciśnieniem. Po reakcji rozpuszcza się w niezbędnej ilości wody gorącej i roztwór lekko zakwasza. Można go stosować bezpośrednio do garbowania. Można jednak również postępować i w ten sposób, i produkt przez odparowanie, najkorzystniej w próżni, zamienić na ciało stałe. Skóra wyprawiona tym garbnikiem barwi się na żółto. Redukując grupę nitrową otrzymuje się odpowiedni związek aldolowy, który stanowi barwnik szczególnie cenny.

9) 55 cz. produktu otrzymanego drogą kondensacji fenolu i aldehydu mrówkowego rozpuszcza się w 60 cz. stężonego ługu sodowego (10° Bé) i 200 cz. wody. Również rozpuszcza się 90 cz. kwasu i 2—4 chlorosulfobenzoesowego w niezbędnej ilości wody gorącej i oba roztwory po zmieszaniu gotuje z chłodnicą zwrotną dopóty, dopóki próba po zakwaszeniu nie przestanie mętnieć. Roztwór gorący zakwasza się słabo kwasem octowym i oddziela sączeniem od niewielkiego osadu kłaczkowatego, poczem można go stosować do garbowania bezpośrednio. Skóra wyprawiona tym garbnikiem jest pełną, miękką i ma barwę jasną.

10) 175 cz. sulfoetyloeteru otrzymanego działaniem 1-chlorostanosulfonianu sodowego na — czterohydronaftolu rozpuszcza się w dostatecznej ilości wody (400—500 cz.) i roztwór miesza się 60 cz. aldehydu mrówkowego (30%) i 30 cz. stężonego kwasu solnego, poczem gotuje się z chłodnicą zwrotną dopóty, dopóki w znacznej swej części aldehyd nie zniknie i wzięta próba nie wytrąci żelatyny w stopniu znacznym.

11) 60 cz. naftalenu miesza się ze 100 cz. *p*-benzylochlorosulfochlorku, i po dodaniu 4 cz. chlorku cynkowego masę ogrzewa zwolna do 100 — 120° C. Następuje energiczne wydzielanie się chlorowodoru, które w razie potrzeby zmniejsza się, odsuwając płomień. Po uspokojeniu się reakcji, jeszcze przez czas krótki utrzymuje się masę w temperaturze 120° C, poczem bezpośrednio odpędza naftalen parą wodną, pozostałość zadaje niezbędną do wytrącenia cynku ilością sody, zagotowuje, sączy i roztwór zobojetnia, względnie nieco zakwasza. Roztwór ten wyprawia surową skórę zwierzęcą na skórę miękką o twardym liczku.

12) 75 cz. karbazolu miesza się ze 100 cz. kwasu *o*-benzylochlorosulfonowego i masę ogrzewa w przeciągu 2 godzin do temp. 140° C. Po ostygnięciu masę przere-

agowaną zadaje się 400 cz. wody gorącej, odsącza części nierozpuszczone i przesącz wyparowuje. Pozostaje masa stała, łatwo rozpuszczalna w wodzie, która wyprawia surową skórę zwierzęcą na skórę pełną i miękką.

13) 85 cz. odpadków antracenowych, otrzymanych przy oczyszczaniu antracenu miesza się ze 100 cz. *p*-benzal-chlorosulfochlorku, 10 cz. $AlCl_3$ i masę ogrzewa, mieszając stale, do temperatury nieco powyżej 100° C dopóty, dopóki nie ustanie energiczne wydzielanie się *HCl*. Po ostygnięciu masę zadaje się obficie wodą, zagotowuje i przerabia dalej w sposób podany w przykładzie 12. Otrzymuje się produkt rozpuszczalny w wodzie, który można użyć bezpośrednio do garbowania.

14) 50 cz. krezolu technicznego (mieszaniny trzech izomerów) miesza się ze 125 cz. *o*-chloro-*p*-benzylochlorosulfochlorku i mieszaninę ogrzewa ostrożnie do chwili rozpoczęcia się wydzielania chlorowodoru. W tej temperaturze utrzymuje się masę, najkorzystniej mieszając przez pewien czas i dopiero pod koniec podnosi się stopniowo temperaturę do 140°—150° C. Po zakończeniu reakcji, z chwilą gdy próba wzięta rozpuści się w wodzie całkowicie, odpędza się krezol niezmieniony bezpośrednio parą wodną i pozostałość przerabia tak, jak to podano w przykładach poprzednich. Otrzymuje się produkt w postaci masy brunatno-żółtej, w rodzaju żywicy, który skórę zwierzęcą wyprawia znakomicie.

15) 80 cz. żywicy kumaronowej (Cumaroharz) miesza się z 20 cz. stężonego kwasu siarkowego i do masy stopniowo dodaje, mieszając 140 g kwasu *p*-benzylochlorosulfonowego. Następuje obfite wydzielanie się piany i chlorowodoru. Z chwilą, gdy to ustanie, ogrzewanie stosuje się dalej i utrzymuje temperaturę 80°—90° C dopóty, dopóki próba wzięta nie rozpuści się w wodzie, dając tylko nieznaczny osad.

Masę rozcieńcza się wodą, sączy na gorąco i po dodaniu niezbędnej do zobojętnienia wolnego kwasu siarkowego ilości alkaliów, a w razie potrzeby i pewnej ilości kwasu żywicosulfonowego odparowuje do żadanego stężenia. Garbnik ten wyprawia zwierzęcą skórę surową na skórę jasną o cennych własnościach.

16. 100 cz. *p*-benzylochlorosulfochlorku miesza się z 2 g chlorku cynkowego i mieszając ogrzewa masę w przybliżeniu do 100° C. Po zaprzestaniu wydzielania się początkowo energicznie wydzielającego się chlorowodoru, podnosi się stopniowo temperaturę, a pod koniec utrzymuje się temperaturę 130—135° C w ciągu ½—1 godziny. Skoro temperatura spadnie do 100° C, dodaje się stopniowo 18 cz. wody i stop utrzymuje w lekkim wrzeniu, dopóki próba wzięta nie rozpuści się w wodzie, dając tylko nieznaczny osad. Następnie masę rozcieńcza się potrójną ilością wody, sączy i bądź bezpośrednio, bądź też po częściowym zobojętnieniu wolnego kwasu sulfonowego używa do garbowania. Zamiast chlorku cynkowego można stosować i inne katalizatory.

17) Do 120 cz. mieszaniny *o*-i *p*-toluol-sulfochlorków chlorowanych w reszcie metylowej (chlorowanie prowadzi się do chwili pochłonięcia 2 Cl.) dodaje się 5 g pięcioclorku fosforu i mieszając masę stopniowo ogrzewa. Temperaturę masy po ustaniu wydzielania się chlorowodoru podnosi i po zakończonej kondensacji produkt zmydla w ten sam sposób jak i w przykładzie 11. Otrzymuje się garbnik, garbujący skórę nader szybko i nadający jej cenne własności.

18) 160 cz. benzylochlorosulfonianu sodowego proszkuje się dokładnie i, mieszając w temperaturze około 40° C, dodaje stopniowo roztwór, składający się z 70 cz produktu, w rodzaju żywicy, otrzymanego drogą kondensacji fenolu i aldolu lub środków wytwarzających aldol, 65 cz. stężonego ługu sodowego (40° Bé) i 150 cz. wody.

Po dodaniu wszystkich substancji podnosi się temperaturę do 80° C. Reakcję uważa się za skończoną, skoro wzięta próba, rozcieńczona wodą i zakwaszona, pozostaje klarowną i przezroczystą. Po odparowaniu produktu do żadanego stężenia, można go natychmiast użyć do garbowania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbników, znamienny tem, że produkty kondensacji o charakterze żywicy przekształca się zapomocą kwasów aralkilochlorowcosulfonowych w roztworze alkalicznym.

2. Sposób wytwarzania garbników według zastrz. 1, znamienny tem, że kwasy aralkilochlorowcosulfonowe przetwarza się zapomocą fenolów w roztworze alkalicznym i uzyskany w ten sposób eter sulfobenzylowy fenolów traktuje następnie aldehydami.

3. Sposób wytwarzania garbników według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że roztwory alkoholowe produktów kondensacji o charakterze żywicy, zamiast kwasów aralkilochlorowcosulfonowych, tłuszczowemi lub aromatycznemi kwasami sulfonowemi z wymienialnym chlorowcem albo postępuje według zastrz. 2.

4. Sposób wytwarzania garbników według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że tłuszczowemi lub aromatycznemi kwasami sulfonowemi z wymienialnym chlorowcem oddziaływa się, zamiast na produkty kondensacji o charakterze żywicy, na węglowodory albo ich pochodne z udziałem katalizatorów lub bez nich.

5. Sposób wytwarzania garbników według zastrz. 1—5, znamienny tem, że kwasy aralkilochlorowcosulfonowe ogrzewa się same z udziałem katalizatorów lub bez nich.

Farbwerke vorm. Meister
Lucius & Brüning.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.