

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE

OPIIS PATENTOWY

Case 3/24 *Pat*

Nr 32187

Kl. 28 a, 6

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

Sposób garbowania

Zgłoszono 30 czerwca 1941

Udzielono 7 września 1943

Pierwszeństwo: 27 lutego 1939 (Niemcy)

Kwas ligninosulfonowy (ług posiarzynowy), powstający w dużych ilościach przy gotowaniu drzewa na celulozę jako prawie bezwartościowy produkt odpadkowy, stosuje się jako dodatek do garbowania roślinnego. Produkt ten należy uważać jako środek rozcieńczający, gdyż według doświadczeń z praktyki garbowanie trwałe surówki za pomocą samego tylko ługu posiarzynowego nie daje wyniku pomyslnego.

Próbowano już także stosować kwas ligninosulfonowy jako surowiec do wytwarzania garbników sztucznych przez łączenie go przeważnie z pochodnymi fenoli. Lignina naturalna lub ligniny otrzymywane przez hydrolizę drzewa, nitroligniny, materiały mineralne spotykane

w naturze jako lignity i materiały podobne nie mogły być dotychczas użytkowane w garbarstwie.

Obecnie stwierdzono, że produkty otrzymywane z materiałów ligninowych w ogóle przez energiczne działanie związkami potasowcowymi nadają się doskonale do garbowania. Powstające przy tym produkty już na zimno lub też na ciepło są przeważnie rozpuszczalne w wodzie z odczynem obojętnym lub kwaśnym albo dają się przeprowadzać w bardziej rozpuszczalną postać odpowiedniejszą do garbowania. Zawierają one grup metoksyłowych mniej niż materiały wyjściowe i mogą być również całkowicie pozbawione grup metylowych. Całkowite pozbawienie grup metylowych nie jest wprawdzie ko-

nieczne. Więc np. substancja fenolowa, otrzymana przez stapianie soli sodowej kwasu ligninosulfonowego ze związkiem potasowcowym i zawierająca 5% metoksyłu, czyli około $\frac{1}{3}$ jego pierwotnej zawartości, posiada już doskonałe działanie garbujące.

Przy wspomnianym traktowaniu związkami potasowymi prócz małych ilości związków zwykłych, jak kwasu protokatechusowego, oraz w pewnych przypadkach nierozpuszczalnych materiałów węglowodorowych, jak stwierdzono, te środki garbujące częściowo powstają z bardzo dobrą wydajnością. W zakresie wyżej wspomnianym posiadają one nieco różniące się właściwości pod względem swej rozpuszczalności, wszystkim im jest jednak wspólne działanie garbujące co do rodzaju i mocy podobne do działania garbników naturalnych. Zależnie od użytego materiału wyjściowego i warunków postępowania zawartość środków rozpuszczalnych w wodzie łatwiej lub trudniej jest różna. Nawet składniki, które prawie wcale nie są rozpuszczalne w wodzie, wskutek swego niezwykłego działania ściągającego są wchłaniane przez skórę zwierzęcą i zamieniają przy tym surówkę na skórę.

Jako materiały wyjściowe do wytwarzania garbników według sposobu niniejszego nadają się najróżniejsze materiały ligninowe. Należy wymienić dla przykładu ligninę naturalną, jaka znajduje się w substancjach drzewnych, lignity, ligninę mniej lub bardziej przerobioną, np. ligninę otrzymaną przez stosowanie kwasu solnego lub fluorowego, produkty odbudowy ligniny, pochodne ligniny, np. ligninę lub lignity chlorowane, albo nitroligninę, powstającą przy rozkładzie drewna przy współdziałaniu kwasu azotowego, dalej kwasy ligninosulfonowe z różnych gatunków drzew względnie ich sole zawarte w tak zwanych celulozowych łu-

gach posiarczynowych i preparatach z łągów posiarczynowych.

Te materiały ligninowe mogą być według wynalazku ogrzewane do wyższych temperatur w autoklawie z bardzo stężonym łuGIem potasowcowym lub stapiane z wodorotlenkami potasowcowymi. Stwierdzono, że przy tym zostają znacznie rozszczepione związki metoksyłowe i inne związki, znajdujące się w materiałach ligninowych, przy czym powstają wolne grupy wodorotlenowe, co można stwierdzić przez reakcję z chlorkiem żelaza. Prawdopodobne jest dalej to, że cząsteczki ligniny zostają przy tym zmieszane co najmniej częściowo. Oprócz tego w przypadku stosowania kwasu ligninosulfonowego odszczepione zostaje dużo siarki. Na ogół do przeprowadzania tych reakcji okazały się korzystne temperatury w granicach od 200 do 300°C, ponieważ w tym zakresie otrzymuje się garbniki z najlepszą wydajnością.

Z masy otrzymanej przez traktowanie związkami potasowymi frakcję (A) trudniej rozpuszczalną można oddzielać np. przez zakwaszanie. Kwaśny roztwór zawiera mieszaninę łatwo rozpuszczalnych materiałów, dających się łągować, np. z rozpuszczalnikami organicznymi, jak estrami alifatycznymi, fenolami uwodornionymi, wyższymi alkoholami alifatycznymi (frakcja B).

Frakcję (A) wskutek różnej rozpuszczalności składników można rozkładać dalej przy różnych stężeniach jonów wodorowych. Najtrudniej rozpuszczalne składniki garbnikowe przy odczynie obojętnym mogą być jeszcze rozpuszczalne na ciepło w wodzie, natomiast na zimno są one trudno rozpuszczalne względnie praktycznie biorąc nierozpuszczalne. Mają one charakter flobafenów.

Garbniki według wynalazku niniejszego po rozdzieleniu na poszczególne frakcje lub w mieszaninach mogą być używa-

ne do garbowania. Jeśli rozpuszczalność tych środków nie jest wystarczająca, można ją w odpowiedni sposób powiększyć. Frakcje trudno rozpuszczalne można np. traktować w znany sposób celulozowym ługiem posiarczynowym, przy czym spełniają one zadanie fenolowych produktów kondensacji stosowanych w znanych sposobach. Dalej według znanych sposobów można dodawać grup nadających rozpuszczalność w wodzie, np. przez estrowanie ze związkami zawierającymi grupy sulfonowe, przez kondensację z kwasami aldehydosulfonowymi lub postępowanie podobne.

Frakcje bardziej kwaśne i dobrze rozpuszczalne mogą np. służyć do zakwaszania środków garbujących z garbników roślinnych lub sztucznych. Ogólnie biorąc garbniki według wynalazku można stosować same, jak również w najróżniejszych mieszaninach lub połączeniach z garbnikami roślinnymi, mineralnymi albo sztucznymi.

Odnosnie sposobu wytwarzania garbników według wynalazku należy zaznaczyć, że jest rzeczą znaną ogrzewanie ligniny względnie ługu posiarczynowego z bardzo stężonymi wodnymi ługami potasowcowymi lub stapianie ze związkami potasowymi przy użyciu dużych nadmiarów tych związków. Przy takim postępowaniu z jednej strony stwierdzono żywicowate materiały rozpuszczalne w zasadach, zwane przez niektórych znawców „kwasami huminowymi”, z drugiej zaś strony — materiały rozpuszczalne w wodzie, z których można było wytwarzać zwykłe związki chemiczne, jak kwas protokatechusowy, pirokatechinę, kwas adypinowy, kwas szczawiowy lub podobne. W tych pracach chodziło głównie o doświadczenia mające na celu ustalenie budowy ligniny. Techniczne zastosowanie miały one tylko przy wytwarzaniu kwasu protokatechusowego i pirokatechiny.

Zawartość dużych ilości garbników w produktach reakcji pozostała dotychczas nie znana. Jest to także niespodziewane, gdyż nie można było przewidzieć, iż przy tak energicznym traktowaniu powstaną substancje posiadające takie samo działanie garbujące, jak garbniki roślinne o bardzo złożonej budowie.

Przykład I. 500 części wagowych sody żrącej rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody i ogrzewa do temperatury 240—250°C. Do tego roztworu dodaje się 100 części wagowych ligniny ze świerka obrobionej za pomocą kwasu fluorowodorowego. Tworzy się początkowo masa pienista, która się topi i schnie w stanie sproszkowanym. Przy podwyższaniu temperatury do 270—285°C masa staje się znowu ciastowata. Taką temperaturę utrzymuje się około pół godziny.

Masę reakcyjną wlewa się do 600 części wagowych wody, przy czym masa ta rozpuszcza się; roztwór zakwasza się kwasem solnym i odsacza pod ciśnieniem; powstający przy tym osad przemywa się kilkakrotnie wodą. Ciemny proszek wysuszony rozpuszcza się w wodzie przy zobojętnianiu octanem sodowym ze słabo kwaśnym odczynem (frakcja A).

Przesącz i wody po przemywaniu ługuje się estrem octowym, a po oddestylowaniu estru pozostaje żywica rozpuszczalna w wodzie z odczynem kwaśnym (frakcja B).

Frakcja A rozpuszcza się tylko słabo w zimnej wodzie, z wodnej zawiesiny jest ona dobrze wchłaniana przez surówkę. Przez dodanie małej ilości kwasu octowego przedstawia się ją na stężenie jonów wodorowych 4,4. Przy końcu garbowania roztwór jest tylko słabo zmętniony.

Łatwo rozpuszczalną frakcję B z małą ilością kwasu octowego stosuje się do garbowania (p_H przy końcu garbowania = 3,7). Osiąga się jasnobrązową, przyjemną w dotyku skórę wygarbowaną, natomiast

przy użyciu frakcji A otrzymuje się garbowaną skórę ciemniejszą, lecz znacznie pełniejszą.

Przykład II. Ług odpadkowy z obróbki drzewa bukowego dwusiarczynem wapnia zostaje wysuszony. 100 części wagowych otrzymanego w ten sposób proszku (10% zawartości wody, 7,5% OCH_3 , 5,0% S, 8,6% CaO) wprowadza się do roztworu ogrzanego do temperatury $250^{\circ}C$ wraz z 500 częściami wagowymi sody żrącej i 150 częściami wagowymi wody.

Masa początkowo rzadka staje się coraz gęściejsza, przy czym mieszając utrzymuje się ją w ciągu godziny w temperaturze 250 do $260^{\circ}C$.

Masę stopioną rozpuszcza się w możliwie małej ilości wody i zakwasza aż do odczynu kwaśnego na czerwień kongo. Przez dwukrotne ługowanie estrem octowym otrzymuje się 24 części wagowe garbnika rozpuszczalnego w wodzie z odczynem słabo kwaśnym.

Produkt reakcji zobojętnia się małą ilością amoniaku tak, iż jako roztwór wodny jeszcze słabo reaguje i stosuje w tym stanie do garbowania; po przegarbowaniu dodaje się kwasu octowego, aż do osiągnięcia stężenia jonów wodorowych = 4,4.

Osiąga się wygarbowaną skórę w dobrym gatunku.

Przykład III. 100 części wagowych ługu posiarczynowego z drzewa świerkowego, zawierającego cukier i wapno (6% CaO , 6,5% OCH_3) traktuje się sodą żrącą jak w przykładzie I. Przy zakwaszeniu kwasem solnym wytrąca się osad skupiający się przy ogrzaniu w postaci żywicy, który przemywa się dwa razy małą ilością wody i następnie suszy. Otrzymuje się 17,2 części wagowych żywicy praktycznie biorąc całkowicie rozpuszczalnej w wodzie przy dodatku octanu sodowego (frakcja A).

Z kwaśnego roztworu i wód po prze-

mywaniu frakcji A przez ługowanie estrem octowym otrzymuje się 23,4 g środka rozpuszczalnego w wodzie, mocno wytrącającego produkt żelatynowaty, podobnie jak frakcja A (frakcja B).

Frakcję A rozpuszcza się przy zobojętnianiu małą ilością amoniaku, zakwasza kwasem octowym i roztworu tego dodaje do kąpieli garbowanej bez względu na wytrącone składniki. Przy końcu garbowania roztwór nie zawiera składników trudno-rozpuszczalnych. Garbowanie jest doskonałe przy stężeniu jonów wodorowych między 4 i 5.

Frakcję B stosuje się do garbowania bez dodatków. Stężenie jonów wodorowych nastawia się na 4,7. Osiąga się ładne wygarbowanie brązowego koloru.

Przykład IV. Nitroligninę z obróbki drzewa bukowego kwasem azotowym o zawartości azotu = 2% ogrzewa się z czterokrotną ilością potażu żrącego i małą ilością wody w ciągu jednej godziny w temperaturze 230 do $240^{\circ}C$. Przeróbka odbywa się jak w przykładzie III.

Przy użyciu garbnika z nitroligniny nie osiąga się wprowadzić skóry o takiej jakości, jak przy użyciu garbników i inaczey wydzielonych pochodnych ligniny, np. ligniny otrzymanej przez stosowanie kwasu fluorowodorowego lub sulfonowego, lecz w tym przypadku także ujawnia się duże działanie ściągające, to znaczy powinowactwo produktu reakcji do skóry zwierzęcej.

Przykład V. Surowy ług posiarczynowy z przeróbki drzewa sosnowego poddaje się w zwykły sposób sfermentowaniu i zagęszcza do $35^{\circ}Bé$, to znaczy do zawartości substancji suchej, wynoszącej około 55%, przy czym mniej więcej połowę stanowi kwas ligninosulfonowy. 600 części wagowych tego produktu stapia się z 1000 częściami wagowymi sody żrącej. Temperaturę począwszy od $240^{\circ}C$ pod-

wyższa się mieszając w ciągu $2\frac{1}{2}$ godziny powoli do 285°C .

Żywicę, wytrącającą się przy zakwaszaniu stopu rozpuszczonego w małej ilości wody, przemywa się wodą, a wodę po przemywaniu i roztwór do garbowania oddzielony od żywicy, poddaje ługowaniu.

Wydajność we frakcji A — 71 g substancji suchej.

Wydajność we frakcji B — 50 g substancji suchej.

Frakcję A rozpuszczono przy zubożeniu amoniakiem i wprowadzono do kadzi garbarskiej, w której kąpiel garbarska przez dodanie kwasu octowego nastawiono na stałe stężenie jonów wodorowych = 4. Przy tym garbnik został całkowicie wyługowany. Osiąga się bardzo pełną skórę wygarbowaną, która przez krótkie traktowanie zasadowym roztworem wodorosiarczyny, krótkotrwałym pozostawieniu w kąpeli z kwasu szczawiowego i przepłukaniu staje się znacznie jaśniejsza.

Frakcję B stosuje się do garbowania bez zubożenia i dodatku kwasu, przy czym przy końcu garbowania stężenie jonów wodorowych wynosi 4,5.

Brązowej skórze, jak opisano wyżej, można nadać kolor znacznie jaśniejszy.

Przykład VI. Z ługu posiarączynowego w kwaśnym roztworze wytrąca się chinaldyną kwas ligninosulfonowy. Chinaldynę wydziela się rozcieńczonym ługiem sodowym i oddestylowuje za pomocą pary wodnej. Roztwór soli sodowej kwasu ligninosulfonowego wyparowuje się do suchości.

Sól sodową kwasu ligninosulfonowego, wydzieloną w ten sposób, stapia się z pięciokrotną ilością potażu żrącego i małą ilością wody. Stop rozpuszcza się w wodzie, zakwasza się kwasem solnym i miesza z aniliną, aż do ustania dalszego przyrostu ilości powstającej żywicy rzadko-ciekłej. Żywicę oddziela się i uwalnia od aniliny przez destylację z parą wodną po

dodaniu sody w ilości odpowiedniej. Roztwór zagęszcza się i zakwasza kwasem octowym i mrówkowym. Osiąga się dobre wygarbowanie przy stężeniu jonów wodorowych = 3,5—4.

Przykład VII. Trociny bukowe miesza się z pięciokrotną ilością potażu żrącego i małą ilością wody w temperaturze 240°C ; mieszając podwyższa się temperaturę do 280°C tak, że w ciągu każdych 20 minut wzrasta ona o 10°C . Roztwór stopu, zakwaszony kwasem solnym, ługuje się estrem metylowym kwasu octowego. Wydajność wynosi 26,4% użytej ilości trocin drzewnych w stanie suchym.

20% suchej substancji tego garbnika (licząc na wagę przerabianych surowych skór kozich) dodaje się w kilku porcjach w ciągu jednej doby do kadzi, w której utrzymuje się skóry surowe w ruchu w wodzie, w ilości równej 300% ich ciężaru. Po drugiej dobie garbowanie jest ukończone, trudniej zaś rozpuszczalne składniki są wchłonięte przez skórę.

Następnie skórę przemywa się, natłuszcza liczko i suszy na drążkach. Osiąga się pełną, miękką i dobrze wygarbowaną skórę o przyjemnym dotyku.

Przykład VIII. Z trocinami sosnowymi postępuje się jak w przykładzie VII stosując jednakże pięciokrotną ilość sody żrącej. Oddziela się żywicę, wytrącającą się przy zakwaszaniu rozpuszczonego stopu, przemywa i suszy (10% użytych trocin drzewnych w stanie suchym na powietrzu). Przy zubożeniu octanem sodowym frakcja ta w większej części jest rozpuszczalna w wodzie z odczynem słabo kwaśnym (frakcja A).

Z kwaśnego roztworu tego stopu i wody po przemywaniu przez ługowanie octanem metylowym 10% (obliczone w stosunku do substancji drzewnej w stanie suchym na powietrzu) osiąga się żywicę (frakcja B) rozpuszczalną z mocno kwaśnym odczynem w wodzie.

Frację A z dodatkiem małej ilości amoniaku technicznego rozpuszcza się w wodzie, wprowadza skóry surowe i podczas wirowania kadzi garbarskiej zakwasza kwasem octowym, dodawanym w kilku porcjach tak, iż po dwudniowym traktowaniu w znacznej mierze wyczerpany roztwór garbnikowy ma stężenie jonów wodorowych = 4,3.

Osiąga się pełną, przyjemną w dotyku skórę wygarbowaną.

Przykład IX. 150 części wagowych żywicowatego, ciemnego produktu, wytrąconego przy zakwaszaniu rozpuszczonego w wodzie stopu soli sodowej kwasu liginosulfonowego, przemytego i ostrożnie wysuszonego, dopełnia się wodą do 750 części wagowych i zadaje na ciepło taką ilość amoniaku, że roztwór reaguje jeszcze na czerwień kongo. Roztwór jest na ciepło zupełnie klarowny i dowolnie rozcieńczalny. Po ostudzeniu i kilkunastogodzinnym odstaniu się tworzy się osad, który odsącza się i przemywa małą ilością zimnej wody.

a) Przezroczysty przesącz o odczynie słabo kwaśnym zawiera 62 części wagowe substancji suchej i ma skład następujący:

10 cm³ zawierają: 7,9 g garbnika,
2,1 g niegarbnika.

Przy stężeniu jonów wodorowych = 4,4 przy garbowaniu surowych skór kozich otrzymuje się doskonale wygarbowaną pełną skórę brązowego koloru. Roztwór jest podczas całego przebiegu klarowny.

Osad po przesączeniu jest rozpuszczalny w ciepłej wodzie z odczynem słabo kwaśnym; osad ten posiada także dobre właściwości garbujące.

b) 10 części wagowych tego osadu miesza się dobrze na ciepło z 20 częściami wagowymi sztucznego garbnika działającego rozpraszająco, np. z garbnikiem według przykładu 3. patentu francuskiego nr 814122. Mieszaninę można rozcieńczyć

i użyć do garbowania, przy czym osiąga się skórę o ciemnym kolorze, dobrze wypełnioną, o jakości podobnej do jakości skór obrabianych garbnikiem roślinnym.

c) Trudniej rozpuszczalna frakcja, która sama jest prawie nierozpuszczalna w zimnej wodzie z odczynem kwaśnym, może być mimo tego użyta do garbowania także bez dodatków ściągających o działaniu rozpuszczającym. Do przegarbowania nawet surowych skór wołowych wystarczy już obróbka przez wirowanie kadzi garbarskiej.

Przykład X. Żywicę, wytrącającą się przy zakwaszaniu wodnego roztworu stopu wytworzonego, jak opisano w przykładzie VI, i zawierającą fenolowe grupy wodorotlenowe, przemywa się i przerabia w dalszym ciągu w sposób następujący.

Produkt w ilości odpowiadającej 75 częściom wagowym substancji suchej miesza się z ługiem posiarczynowym o stężeniu 35° Bé w ilości odpowiadającej 200 częściom wagowym substancji suchej, przy czym ług ten ogrzewa się poprzednio w ciągu trzech godzin z ługiem sodowym w ilości 12% w stosunku do ciężaru substancji suchej do temperatury 95°C. Miesza się na ciepło (70°C), aż do osiągnięcia zupełnego ujednorodnienia.

Ciepłą mieszaninę mieszając nastawia się kwasem solnym na odczyn silnie kwaśny na czerwień kongo; następnie w celu uzupełnienia wytrącenia dodaje się 25 części wagowych siarczanu amonu rozpuszczonego w wodzie. Powstały osad zostaje dobrze odsączony, zmieszany jeszcze raz w zwykłej temperaturze z taką samą ilością 10%-owego roztworu siarczanu amonowego, zakwaszonego małą ilością kwasu solnego, ponownie odsączony i wysuszony do suchości na powietrzu.

Otrzymuje się 175 części wagowych łatwo w wodzie rozpuszczalnego proszku o liczbach następujących (wyważono w gramach czystego garbnika):

Stężenie	85,9%
garbnika	79,1%
niegarbnika	6,8%
liczba kwasowa	92
popiołu siarczanowego	4,0
liczba stosunkowa	92.

Proszek rozpuszcza się w wodzie i w ilości 20% substancji suchej, obliczonej na ciężar surówki garbowanej, w czterech dawkach w ciągu jednej doby doprowadza się bez dodatku kwasu do kadzi garbarskiej. Całkowita ilość roztworów do garbowania 250%. Wygarbowanie następuje szybko i równomiernie przy stężeniu jonów wodorowych = 4,3. Po 2½ dobach skóry nakłada się na deski okapowe, przemywa przez pół godziny, lekko natłuszcza i suszy na drągach. Otrzymuje się skórę brązowego koloru o ciemnym zacięciu. Scierałość jest bardzo dobra, taka, jak skóry wyprawianej przy pomocy garbników roślinnych.

Przykład XI. Stop wytworzony według przykładu VI rozpuszcza się w małej ilości wody, mocno zakwasza kwasem solnym i ługuje wyczerpująco octanem metylowym.

Pozostałość po ługowaniu, rozpuszczalną tylko częściowo w zimnej wodzie z podczynnem kwaśnym, przerabia się dalej w sposób następujący. 100 części wagowych gotuje się z 100 częściami wagowymi wody, 30 częściami amoniaku (technicznego) i 5 częściami wagowymi bezwodnego siarczynu sodowego pod chłodnicą zwrotną w ciągu 4 godzin. Analiza (wyważenie: 8 g/l, dodatek 24 cm² technicznego 30%-owego kwasu octowego) wykazuje:

Stężenie	45,2%
garbników	36,7%
niegarbników	8,5%
liczbę kwasową	44,8
stężenie jonów wodorowych	4,7
liczbę stosunkową	81,2.

Ilość odpowiadającą 10 częściom wagowym substancji suchej zakwasza się 3 częściami technicznego 30%-owego kwasu octowego i stosuje do garbowania 40 części wagowych surowych skór kozich.

Do surówki znajdującej się w ruchu w kadzi garbarskiej z 80 częściami wody garbnika jak również kwasu dodaje się w czterech porcjach w ciągu 1½ doby. Całkowity czas trwania obróbki wynosi 3 doby.

Garbnik jest dobrze i całkowicie wchłaniany. Skórę przemywa się w ciągu ½ godziny, wyciąga, lekko natłuszcza i suszy na drągach w zwykłej temperaturze. Skóra jest ciemnobrązowa, pełna, ma doskonały stan i bardzo elastyczne liczko.

Przykład XII. Westerwaldski lignit z kopalni „Aleksandria”, jasnobrunatny minerał o budowie drzewiastej, który pod względem chemicznym prawdopodobnie stanowi ligninę prawie wcale niezmienioną, stapia się z pięciokrotną ilością sody żrącej i małą ilością wody. Stop utrzymuje się mniej więcej w ciągu jednej godziny w temperaturze 270 do 280°C. Stop rozpuszczony zakwasza się i ługuje octanem metylowym. Żywica, pozostająca po oddestylowaniu estru, rozpuszcza się w wodzie z dodatkiem małej ilości amoniaku aż do odczynu słabo kwaśnego.

Garbuje się za pomocą 20% substancji suchej, obliczonej w stosunku do ciężaru skór surowych, w 300% wody w kadzi. Po dodaniu wlewa się w kilku porcjach w ciągu czterech godzin rozcieńczonego kwasu octowego, aż do nastawienia stężenia jonów wodorowych na 4,1. Po dwudniowym garbowaniu wykańcza się jak przy zwykłym garbowaniu roślinnym (czerwonym). Otrzymuje się dobrze wypełnioną skórę schnącą z ładnym liczkiem w brązowym kolorze.

Przykład XIII. Sfermentowanego ługu posiarzynowego z przeróbki sosniny, nie

zawierającego wapna i żelaza (200 części wagowych substancji suchej), dodaje się silnie mieszając do mieszaniny 50 części wagowych (100%-owy produkt) frakcji A z przykładu V, 6 części wagowych amoniaku technicznego i 50 części wagowych wody w temperaturze 80°C aż do całkowitego ujednorodnienia.

Mieszaninę nastawia się przez dodawanie kwasu octowego na liczbę kwasową 100 (przeliczoną na substancję suchą). Mieszanina ta jest klarownie rozpuszczalna w wodzie i może być rozcieńczana dowolnie. Do kadzi dodaje się 100 części wagowych surowych skór koźlich i 300 części wagowych wody; przez wał wydrążony dodaje się 20 części wagowych (100%-owego produktu) garbnika zakwaszonego w czterech porcjach w ciągu dalszej jednej doby ruchu. Skórę dobrze wygarbowaną przemywa się, natłuszcza i suszy na drągach.

Przykład XIV. Przy wytwarzaniu skóry tak zwanej „Gambirnappa” garbuje się dodatkowo wypłukaną skórę głancowaną w obecności dwuchromianu potasu działającego utleniająco. Otrzymuje się w ten sposób pełną skórę na rękawiczki bardzo przyjemną w dotyku. Zamiast gambiru z tym samym skutkiem można użyć roztworu garbnikowego, opisanego w punkcie a) w przykładzie IX.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób garbowania, znamieny tym, że stosuje się środki otrzymywane z materiałów ligninowych przez energiczne traktowanie związkami potasowcowymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy