

Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C 14 c 3/08

Nr 34628

Kl. 28 a, 6

Instytut Przemysłu Chemicznego

(Warszawa, Polska),

Tadeusz Urbański

(Warszawa, Polska)

i Kazimierz Okoń

(Warszawa, Polska)

Sposób wytwarzania garbników syntetycznych

Udzielono patentu z mocą od dnia 2 grudnia 1947 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rozpuszczalnych w wodzie garbników syntetycznych drogą reakcji z cukrami w środowisku zasadowym:

- a) produktów kondensacji fenoli i (lub) naftoli z aldehydami albo ketonami alifatycznymi,
- b) produktów kondensacji fenoli i (lub) naftoli z aldehydem mrówkowym i mocznikiem lub tiomocznikiem,
- c) produktów kondensacji fenoli i (lub) naftoli z kwasami wielozasadowymi, np. kwasem siarkowym, który daje odpowiednie sulfony, albo kwasem fosforowym.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku zbliżone są do tych garbników roślinnych, w skład których wchodzi (cząsteczki) glukozy.

W myśl wynalazku wszystkie substancje tego rodzaju, jak nowolaki, rezole, sulfony, każda oddzielnie albo w mieszaninach, są kondensowane z cukrami prostymi, np. z glukozą, w postaci wyodrębnionej albo w postaci niewyodrębnionej (syrop kartoflany), albo z melasą.

Do otrzymania nowolaków, rezoli, sulfonów stosuje się jako substancje wyjściowe: fenol, krezol, naftol, ksylenol, rezorcynę, pirokatechi-

nę, floroglucynę i inne, każdą z osobna lub w mieszaninie.

Garbniki otrzymane sposobem według wynalazku można z korzyścią poddać dalszej kondensacji z aldehydami, albo ketonami alifatycznymi, albo ługami posiarczynowymi, bądź też z kilkoma z tych związków, np. z ługami posiarczynowymi, a następnie z aldehydami.

Jako cukry proste stosuje się glukozę lub inne heksozy i pentozy w stanie czystym lub w postaci mieszanin.

Następujące przykłady ilustrują różnorodność substancji garbujących tą drogą otrzymywanych.

Przykład I. Fenol miesza się z aldehydem mrówkowym w stosunku molowym 1:0,8 oraz z małą ilością kwasu solnego i ogrzewa się do temperatury około 120°C. Utworzoną żywicę po oddzieleniu od warstwy wodnej przemycia się wodą, a następnie rozpuszcza w wodorotlenku sodowym, po czym dodaje się glukozy więcej niż wynika ze stosunku stechiometrycznego i ogrzewa w temperaturze około 100°C.

Po ukończonej reakcji produkt zobojętnia się kwasem solnym.

Otrzymana żywica jest rozpuszczalna w wodzie i wykazuje właściwości garbujące. Przez odparowanie w próżni można otrzymać ją w stanie stałym.

Przykład II. Mieszaninę równocząsteczkowych ilości fenoli i krezoli zadaje się wodą zakwaszoną kwasem siarkowym, po czym wodnym roztworem aldehydu mrówkowego w stosunku 0,5 mola na 1 mol mieszaniny fenolu z krezolem. Kondensację prowadzi się w temperaturze poniżej 120°C.

Utworzoną żywicę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 100°C, a następnie rozpuszcza się w wodorotlenku sodowym i dodaje melasy w nadmiarze. Całość ogrzewa się do temperatury 100°C, a po skończonej reakcji ochładza i zobojętnia kwasem solnym.

Otrzymana lepka ciecz jest rozpuszczalna w wodzie i posiada właściwości garbujące. Przez odparowanie w próżni otrzymuje się stałą żywicę o tych samych właściwościach.

Przykład III. Fenol miesza się z roztworem formaldehydu w stosunku molowym 1:1, dodaje amoniaku do odczynu alkalicznego i ogrzewa powyżej temperatury 30°C. Utworzoną żywicę suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie rozpuszcza się w ługu sodowym i dodaje glukozy w ilości 1—2 moli na 1 mol użytego fenolu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C, po czym zobojętnia się

kwasem solnym i ewentualnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt jest substancją garbującą.

Przykład IV. Żywicę rezolową, otrzymaną jak w przykładzie III, rozpuszcza się w ługu sodowym, dodaje nadmiaru melasy i ogrzewa do temperatury ponad 100°C. Otrzymany produkt zobojętnia się kwasem solnym i ewentualnie suszy pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład V. Fenol topi się w reaktorze i miesza z bezwodnym kwasem siarkowym w stosunku 1—1½ mola H_2SO_4 na 3—4 moli fenolu. Temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 100°C. Nadmiar fenolu oraz wydzieloną wodę oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Utworzony *p,p'*-dwydroksydwufenylosulfon rozpuszcza się w wodnym roztworze $NaOH$ w temperaturze poniżej 100°C. Do roztworu tego dodaje się glukozy w ilości około 2 moli glukozy na 1 mol sulfonu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury powyżej 100°C i następnie zobojętnia kwasem solnym. Otrzymana lepka ciecz jest rozpuszczalna w wodzie i posiada właściwości garbujące. Przez odparowanie w próżni można otrzymać produkt stały.

Przykład VI. Sulfon, otrzymany jak w przykładzie V, rozpuszcza się w roztworze $NaOH$ i dodaje nadmiaru melasy. Kondensację prowadzi się w temperaturze ponad 100°C, po czym żywicę ochładza się i zobojętnia kwasem solnym.

Otrzymana lepka ciecz ma właściwości garbujące. Produkt stały otrzymuje się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład VII. Sulfon, otrzymany według przykładu V, miesza się z żywicą fenolowoformaldehydową, otrzymaną według przykładu I lub II, i następnie kondensuje się z glukozą lub melasą według wyżej opisanych przykładów.

Przykład VIII. Alkaliczną żywicowatą substancję garbującą, wytworzoną jednym ze sposobów opisanych w przykładach I-VII przez kondensację sulfonu lub żywicy fenolowoformaldehydowej z glukozą lub melasą w alkalicznym środowisku, nie zobojętniając miesza się z wodnym roztworem aldehydu mrówkowego i ogrzewa do temperatury powyżej 100°C. Otrzymany produkt zobojętnia się kwasem solnym, przy czym otrzymuje się lepka żywicę, która przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem zestala się.

Przykład IX. Alkaliczną żywicowatą substancję garbującą, wytworzoną jednym ze sposobów opisanych w przykładach I-VII, nie zobojętniając kondensuje się z acetonem w tempe-

raturze powyżej pokojowej. Produkt zubożony kwasem solnym ma postać lepkiej cieczy o właściwościach garbujących. Substancję stałą otrzymuje się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przykład X. Sulfon oraz żywicę fenolowoformaldehydową kondensuje się według przykładów I-VII z glukozą lub melasą w obecności wodorotlenku sodowego, po czym dodaje się ługów posiarczynowych i wodnego roztworu aldehydu mrówkowego. Temperaturę utrzymuje się powyżej 60°C. Produkt stały otrzymuje się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem.

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

1. Sposób wytwarzania garbników syntetycznych z produktów kondensacji fenoli i (lub) naftoli z aldehydami, albo z mocznikiem i (lub) tiomocznikiem oraz aldehydami, albo z ketonami, albo z kwasami dwu- lub wielozasadowymi, znamieny tym, że te produkty kondensacji poddaje się w środowisku zasadowym reakcji z cukrami prostymi.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako cukry proste stosuje się glukozę lub in-

ne heksozy i pentozy w stanie czystym lub w postaci mieszanin.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że produkty kondensacji z cukrami poddaje się dodatkowej kondensacji z aldehydami lub ketonami alifatycznymi.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że produkty kondensacji fenoli po reakcji z cukrami prostymi lub melasą poddaje się dodatkowo kondensacji z ługami posiarczynowymi.
5. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamieny tym, że produkty kondensacji fenoli po reakcji z cukrami prostymi lub melasą, a następnie z ługami posiarczynowymi, poddaje się reakcji z aldehydami alifatycznymi.
6. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamieny tym, że jako aldehydy stosuje się aldehyd mrówkowy lub inne aldehydy alifatyczne.

I n s t y t u t P r z e m y s ł u
C h e m i c z n e g o
T a d e u s z U r b a ń s k i
K a z i m i e r z O k o ń
Z a s t ę p c a : i n ż . W . Z a k r z e w s k i
r z e c z n i k p a t e n t o w y