

# URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

CO7C 143/50

Nr 29477.

Kl. 28 a, 6.

Giacomo Bosio, Turyn,  
Felice Bosio, Turyn  
i Gesualdo Baggini, Turyn.

## Sposób wytwarzania garbnika.

Zgłoszono 11 grudnia 1937 r.

Udzielono 18 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 12 grudnia 1936 r. (Włochy).

Jak wiadomo, wyciąg z drewna quebrachowego nadaje garbowanym skórom pewne właściwości pod względem wytwarzania lica, miąższości albo jędrności, miękkości, wytrzymałości i wyglądu, których dotychczas nie można było osiągnąć za pomocą żadnego innego spośród garbników naturalnych czy sztucznych. Wyciągi z drewna kasztanowego, dębowego i świerkowego nadają skórom nie tylko brzydkie zabarwienie, lecz także twardość, wskutek której skóra staje się nieprzydatna na wierzchy do obuwia, na wyroby siodlarskie, galanteryjne i podobne. Garbowanie garbnikami syntetycznymi daje skóry wiotkie, mało napełnione.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania garbnika z materiałów krajowych, nie wykazującego ani wad wyżej wspomnianych krajowych wyciągów garbnikowych, ani też wad garbników syntetycznych. Garbnik ten może doskonale zastąpić przywożony ekstrakt quebrachowy.

Garbnik według wynalazku otrzymuje się przez kondensację aldehydu mrówkowego z kwasem naftalenosulfonowym w obecności ługu celulozowego. Otrzymany produkt nadaje skórom taką jędrność, jakiej skórze nie nadają zwykłe garbniki sztuczne.

Według wynalazku najpierw ług celu-

łozowy dobrze się oczyszcza przez całkowite usunięcie z niego wapna i żelaza. Oczyszczanie wykonywa się w taki sposób, że ług nastawia się na stężenie w przybliżeniu od 17 do 20°Bé, ogrzewa się go w przybliżeniu do punktu parowania i dodaje doń roztworu siarczanu sodowego w stosunku od 3 do 5 kg bezwodnego siarczanu sodowego na 100 kg ługu.

Masę dobrze się miesza i następnie dopóty dodaje sody amoniakalnej, aż ciecz wykaże wyraźny odczyn zasadowy. Następnie w celu strącenia żelaza dodaje się siarczku sodowego, przy czym na ogół wystarcza na 100 kg cieczy 4 — 6 kg siarczku sodowego.

Osad, zawierający całą ilość wapnia i żelaza zawartych w ługu, usuwa się przez odsączenie albo przez wyszlamowanie.

W ten sposób otrzymuje się czysty i przezroczysty siarczynowy ług celulozowy, który następnie zakwasza się przez dodanie kwasu siarkowego albo innego odpowiedniego kwasu, po czym ług jest gotowy do użytku. Odpowiednim garbnikiem syntetycznym, nadającym się do zmieszania z ługiem celulozowym, jest kwas dwunaftylometanosulfonowy.

Najpierw sulfonuje się naftalen działając nań kwasem siarkowym o stężeniu około 66°Bé w temperaturze 150 — 160°C. W celu otrzymania kwasu  $\beta$  - naftaleno-sulfonowego potrzeba na ogół na 100 kg naftalenu 75 do 100 kg kwasu siarkowego o stężeniu 66°Bé.

Następnie kwas  $\beta$  - naftalenosulfonowy kondensuje się dodając w temperaturze około 60 do 80°C formaliny, użytej w stosunku około 30 litrów na 100 kg naftalenu, i otrzymanego w powyższy sposób siarczynowego ługu celulozowego w ilości od 10 do 50% tego ługu. Wskutek mocnego zakwaszenia oraz pod działaniem ciepła siarczyn celulozy przekształca się i traci wszystkie właściwości celulozy, przy czym wzbogaca on ciekłą masę w substancję

polepszającą właściwości garbnikowe produktu. Ilość dodawanego siarczynu celulozowego zależy w każdym poszczególnym przypadku od rodzaju skór, przeznaczonych do garbowania. Musi ona być większa podczas garbowania lekkich skór, a przy ciężkich skórach bydlęcych musi być mniejsza. Dodawanie siarczynowego ługu celulozowego odbywa się już podczas kondensowania.

Produkt otrzymany z kwasu dwunaftylometanosulfonowego i siarczynu ługu celulozowego ogrzewa się jeszcze raz w przybliżeniu do 70 — 90°C.

Z powyższej mieszaniny wydziela się żelazo, klaruje ją i zakwasza.

Uprzednio jednak mieszaninę tę zobojętnia się przez dodanie wodorotlenku sodowego, aby usunąć nadmiar kwasu siarkowego. Ilość wodorotlenku sodowego, jaką należy dodać, zależy od rodzaju kwasu siarkowego, użytego do sulfonowania naftalenu. Dodawanie  $Na OH$  musi być bardzo powolne dopóty, aż zanurzony papierek lakmusowy zacznie przybierać kolor niebieski, gdyż nadmiaru wodorotlenku sodowego należy unikać.

W celu wydzielenia żelaza dodaje się siarczku sodowego, dopóki ciecz jest jeszcze gorąca, ponieważ, jak wykazało doświadczenie, ciepło sprzyja zbijaniu się osadu w kłaczkę. Potrzebna ilość siarczku sodowego jest nie wielka, gdy w cieczy znajduje się bardzo mało żelaza. Przez przesączenie albo wyszlamowanie oddziela się związki żelaza.

Do mieszaniny wytworzonej można dodać roślinnych wyciągów taninowych, np. z drewna kasztanowego, dębowego, świerkowego albo sumaku, w ilości wahającej się od 20 do 50%, zależnie od tego, czy obrabiane skóry są lekkie, czy ciężkie.

Tak otrzymaną ciecz nastawia się na stężenie 25°Bé, po czym traktuje się ją kwaśnym siarczynem sodowym w celu usunięcia resztek siarczku sodowego, ewen-

tualnie pozostałego w roztworze po strąceniu żelaza.

Po usunięciu osadu dodaje się alunu i wyciągu świerkowego w celu zabarwienia roztworu, a następnie zakwasza się go dodając kwasu siarkowego 66°Bé w ilości od 35 do 40 gramów czystego kwasu na 1 kg cieczy.

Po przemieszaniu masy i zmiareczkowaniu stwierdza się lekki spadek kwasowości, ponieważ kwas został zużyty na rozłożenie resztek kwaśnego siarczynu sodowego i zobojętnienie nadmiaru sody, dodanej przed oczyszczeniem w celu nadania masie odczynu zasadowego. Dodaje się ponownie kwasu siarkowego, aby osiągnąć żądany stopień kwasowości, po czym garbnik według wynalazku jest gotowy do użytku.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbnika przez kondensację kwasu naftalenosulfonowego z aldehydem mrówkowym, znamienny tym, że podczas kondensowania kwasu naftalenosulfonowego z aldehydem mrówkowym dodaje się ługu celulozowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że po połączeniu syntetycznego kwasu garbnikowego z ługiem celulozowym mieszaninę ogrzewa się w przybliżeniu do temperatury 70 — 90°C.

Giacomo Bosio.

Felice Bosio.

Gesualdo Baggini.

Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.