

6 kwietnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



C14C, 3/24

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1178.

Kl. 28 a6.

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H.,
Karlsruhe (Niemcy).

Sposób otrzymywania garbników z ługów siarczyno-celulozowych.

Zgłoszono: 13 sierpnia 1920 r.

Udzielono: 6 grudnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 24 grudnia 1915 r. dla zastrz. 1; 22 sierpnia 1917 r. dla zastrz. 2; 23 stycznia 1919 r. dla zastrz. 3 (Niemcy).

Celem otrzymania garbników z ługu siarczyno-celulozowego proponowano zobojętnienie ługu wapnem i po usunięciu wydzielonego siarczynu wapniowego zadawano go siarczanami metali np. alunu, w celu otrzymania metalicznych soli kwasu garbnikowego przy równoczesnem strąceniu gipsu. Tak otrzymane ługi garbnikowe zawierają zawsze jeszcze nie pożądane dla celów garbarskich wapno w postaci wapniowych soli kwasów garbnikowych albo jako gips. Dalsze prace zmierzające w tym kierunku, aby ług siarczynowy, zobojętniony mlekiem wapiennem, przepuszczać przez aparat osmotyczny, a część nieprzedyfundowaną uwalniać całkowicie lub częściowo od wapna kwasem siarczanym, celem dalszej przeróbki na garbnik. Także w ten sposób nie można otrzymać roztworu, wolnego od wapna. Dalej proponowano uwal-

nianie ługu siarczynowego od wapna sodą i używanie do garbowania roztworów, zadanych alunem, z tem zastrzeżeniem, że przed, podczas lub po procesie garbowania dodaje się rozcieńczonego kwasu w celu zobojętnienia uwalnianych przy garbowaniu alkali, nadających skórze nazewnątrż i na przecięciu niepożądaną barwę. Takie ługi garbujące są praktycznie bezużyteczne, ponieważ zawierają kwas siarkawy, bardzo szkodliwy dla garbowania. Celem otrzymania wyciągów garbujących, wolnych od wapna i kwasu siarkawego, poruszono jeszcze wkońcu sposób uwalniania ługu od głównej ilości kwasu siarkawego i siarczynu wapniowego przez ogrzanie i przerabianie w próżni, zamianę obecnego jeszcze wolnego i związanego kwasu siarkawego przy pomocy ozonu w kwas siarczany, i wkońcu przez strącenie węglanem barowym.

Według wynalazku otrzymuje się garbniki o nadzwyczajnej mocy garbującej, wolne od szkodliwych składników, zwłaszcza od kwasu siarkawego i wapna, w technicznie bardzo prosty sposób przez to, że zawarte w ługach kwasy, jak kwas siarkowy, kwas lignino-sulfonowy i t. d., albo ich sole nienasycone, zamienia się wapnem, węglanem wapniowym i t. p. w sole nasycone, przez co wszystek kwas siarkawy strąca się jako obojętny siarczyn wapniowy, poczem roztwór, uwolniony od strąconych substancyj, zadaje się odpowiednimi związkami alkalicznymi celem zamiany lignino-sulfonianów wapniowych na sole alkaliczne przy ilościowym strąceniu wapna. Tak otrzymany ług, który zawiera kwas lignino-sulfonowy w postaci nasyconej soli alkalicznej, niema żadnej mocy garbującej; ta występuje dopiero przy zadaniu soli alkalicznej silniejszym kwasem, np. kwasem solnym lub siarczanym. Okazało się przytem, że dodatek kwasu nie może wynosić mniej niż połowę ilości, potrzebnej teoretycznie do zamiany soli lignino-alkalicznej, ani też nie wiele więcej, niż potrzeba teoretycznie do zupełnej zamiany.

Wykonanie wynalazku polega na tem, że ług, zubożony mlekiem wapiennym lub węglanem wapniowym, poddaje się fermentacji po oddzieleniu od strąconych przy tem substancyj. Postępuje się w ten sposób, że ług przepuszcza się przez zamknięty system naczyń fermentacyjnych, napełnionych osadzonemi drożdżami. Uwolniony przez to od cukru płyn zadaje się dalej w wyżej opisany sposób związkami alkali, a po oddzieleniu od strąconego węglanu wapniowego zagęszcza się przez odparowanie i zadaje kwasem. Przy usunięciu cukru otrzymuje się alkohol, i poprawia wyciąg garbarski przez uwolnienie od cukru, działającego jako niegarbnik.

Dalsze uzupełnienie wynalazku polega na tem, że soli alkalicznych kwasów lignino-sulfonowych nie przemienia się kwasem solnym lub siarczanym, lecz zamiast nich używa kwasy soli metali, jakie mają zastosowanie do

celów garbarstwa mineralnego, np. chlorku glinowego, chlorku żelazowego lub chromowego. W ten sposób otrzymuje się złożone garbniki o szczególnie korzystnych właściwościach. Przenikają one skórę zwierzęcą szybko i dokładnie zarówno w roztworach zagęszczonych jak i rozcieńczonych tak, że w obu wypadkach otrzymuje się skóry wyborowe i dokładnie wygarbowane.

Szczególnie charakterystyczne zachowanie się okazuje sól żelazowa. Jak wiadomo, przy garbowaniu żelazem nie można używać bezpośrednio soli żelazowych do garbowania, ponieważ nie przenikają one skóry. Aby osiągnąć przegarbowanie, trzeba było dotychczas liczką skór powlekać solami żelazawymi, które mają większą zdolność dyfuzji, a te na skórze zamieniać przez oksydację na garbujące sole żelazowe. Było przeto dziwnem, że sól żelazowa kwasu lignino-sulfonowego może odrazu być użyta z dobrym wynikiem do garbowania.

Przykład.

Nasyca się ług siarczynowy mlekiem wapiennym lub kredą. Opadają przy tem także inne zanieczyszczenia, zwłaszcza substancje żywiczne. Potem działa się na pozostały roztwór sodą i dodaje się do płynu, oddzielonego od osadu, połowę ilości kwasu solnego, potrzebnej teoretycznie do działania na alkaliczne sole lignino-sulfonowe, albo dodaje jedną z wymienionych wyżej soli metalicznych. Należyte odmierzenie dodatku kwasu jest możliwe w sposób bardzo prosty, ponieważ ilość sody, zużyta do zmiany lignino-sulfonianu wapniowego, wskazuje odrazu, ile kwasu trzeba dodać. Przez odparowanie, otrzymanych w ten sposób roztworów, otrzymuje się bardzo skutecznie działające wyciągi garbnikowe, które obok wymienionych już zalet, nieobecnosci szkodliwych i niepożądanych substancyj posiadają jeszcze tę wielką zaletę, że działanie ich jest zawsze równomierne, zaletę ważną dla regularnego ruchu garbarni, a

której nie posiada większość wyciągów, sporządzanych z ługu siarczynowego. Szczególna zaleta polega na tem, że unika się w każdym razie powstawania wolnych kwasów mineralnych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania garbników z ługu siarczyno-celulozowego, tem znamienny, że obecne w ługu kwasy, jak kwas siarkawy, kwas lignino-sulfonowy i t. d. albo ich sole nie-nasycone zamienia się wapnem, węglanem wapniowym i t. d. na sole nasycone, poczem, roztwór, uwolniony od strąconych substancyj, zamienia się związkami alkalicznymi, mającemi, jak węglan alkaliczny, własność strącania wapna związanego z kwasami lignino-sulfonowemi, na sole lignino-alkaliczne, które

następnie kwasami np. kwasem solnym, zamienia się tak, że używa się niewiele mniej kwasu od połowy ilości, potrzebnej teoretycznie do zamiany alkalicznych soli kwasu lignino-sulfonowego, i niewiele więcej, niż potrzeba teoretycznie do zupełnej zamiany.

2. Sposób według zastrz. 1, tem znamienny, że roztwory, zadane wapnem lub węglanem wapniowym i uwolnione od strąconych substancyj, uwalnia się przez fermentację od zawartego cukru, następnie zadaje solami alkalicznymi a w końcu kwasem według zastrz. 1.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, tem znamienny, że powstające sole lignino-alkaliczne zamienia się całkowicie lub częściowo na sole metali, odpowiednich do garbowania mineralnego, np. przez zadanie roztworów ich chlorami glinu, żelaza lub chromu.

**Deutsch-Koloniale Gerb-& Farbstoff-
Gesellschaft m. b. H.**

Zastępca: Arnold Bolland,
rzecznik patentowy.