



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.08.72 (P. 157078)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 26.02.1977

MKP C14c 9/02

Int. Cl.² C12C 9/02



Twórcy wynalazku: Wandalin Kremky, Jan Kraft, Włodzimierz Lipniacki, Czesław Molenda, Marian Nowocień, Krzysztof Rogowski

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Środek natłuszczający do skór i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest środek natłuszczający do skór chromowych i kombinowanych oraz sposób jego wytwarzania.

Przemysł garbarski używa do natłuszczania skór dużą ilość środków natłuszczających. Są to środki natłuszczające zawierające sulfonowane lub siarczane tłuszcze zwierzęce lub roślinne. Znane są również środki będące emulsjami tłuszczów i emulgatorów niejonowych lub kationowych. Inną grupę stanowią środki będące produktami estryfikacji alkoholi alifatycznych kwasami wielokarboksylowymi w mieszaninie z emulgatorami.

Poszczególne grupy środków natłuszczających wykazują szereg różnorodnych wad. Należą do nich na przykład słaba odporność na działanie elektrolitów, kwasów, zasad oraz garbujących soli chromu, stosunkowo małe powinowactwo do zachromowanego kolagenu co sprzyja niepożądaney migracji w czasie obrabiania i składowania skór, brak odporności natłuszczonych skór na działanie światła i utlenienie. Cechą wspólną wszystkich tych środków jest wyraźny charakter hydrofilowy i związana z tym nadmierna nasiąkliwość natłuszczonych nimi skór.

Przedmiotem wynalazku jest środek natłuszczający do skór chromowych i kombinowanych oraz sposób jego wytwarzania. Środek według wynalazku zawiera jako składnik czynny sulfoamidy etanoloamidów kwasów tłuszczowych w ilości od 20 do 100%, będące również składnikami emulgu-

2

jącym oraz substancje hydrofobowe jak parafina, woski, oleje i tłuszcze w ilości od 0 do 80% w stosunku do suchej masy gotowego środka, przy czym składnik czynny zawiera co najmniej 0,5 gramatomu organicznie związanego azotu na jedną grupę karboksylową.

- Środek natłuszczający według wynalazku otrzymuje się przez mieszaną estryfikację etanoloamidów kwasów tłuszczowych szczególnie dwuetanoloamidów z bezwodnikiem kwasu maleinowego lub mieszaniną bezwodnika kwasu maleinowego z bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych albo kwasami dwukarboksylowymi, przy czym korzystne jest prowadzenie procesu w obecności substancji hydrofobowych. Estryfikację prowadzi się do osiągnięcia zawartości grup karboksylowych równej połowie lub mniej niż połowie ich pierwotnej ilości — co trwa nie mniej od 4 godzin w temperaturze 80—120°. Otrzymane kondensaty sulfonuje się następnie siarczynem sodowym, hydrosiarczynem sodowym lub do masy reakcyjnej wprowadza się dwutlenek siarki. Środki natłuszczające według wynalazku wykazują dobrą odporność na elektrolity, zasady oraz sole chromu trójwartościowego. Są one odporne na działanie światła i utlenianie i nie są ekstrahowane ze skóry przez rozpuszczalniki organiczne. Dzięki odpowiednio dobremu składowi środka natłuszczającego wiąże on się trwale ze skórą chromową tracącą swój pierwotny charakter hydrofilowy oraz powodując wyraźne

zmniejszenie nasiąkliwości i przemakalności skór. Działanie środków według wynalazku odnośnie parametrów nasiąkliwości i przemakalności natłuszczonych nimi skór chromowych jest analogiczne do działania impregnowanych środków hydrofobowych.

Środki natłuszczające według wynalazku stosuje się w wyprawie skór chromowych i kombinowanych analogicznie jak zwykle tłuszcze anionowe używane przy natłuszczaniu emulsyjnym. Działanie hydrofobowe preparatów przejawia się najwyraźniej w przypadku ich użycia po wstępnym zobojętnianiu, a przed stosowaniem dla danego rodzaju skór dogarbowaniem kationowymi brzeczkami chromowymi. Natłuszczanie wstępne i dogarbowanie chromowe prowadzi się kolejno w tej samej kąpieli. Stosowanie produktów jest więc proste i nie stwarza problemów technicznych w zakładach garbarskich.

Przykład I. Do 550 części wagowych stopionej stearyny technicznej wprowadza się 126 części wagowych monoetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną wodę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania w temperaturze 80° wprowadza się 202 części wagowe bezwodnika kwasu maleinowego i przy stałym mieszaniu estryfikuje się w temperaturze 90°C do uzyskania zaniku powyżej 50% grup karboksylowych. Otrzymany produkt estryfikacji miesza się w temperaturze 80—100°C z 1500 częściami wagowymi roztworu siarczynu sodowego o stężeniu 11,8%. Otrzymuje się 2300 części wagowych sulfobursztynianów, które mogą być zastosowane do natłuszczania skór.

Przykład II. Do 550 części wagowych stopionej stearyny technicznej wprowadza się 126 części wagowych monoetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną wodę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania w temperaturze 80° wprowadza się 300 części wagowych stopionej parafiny, 200 części wagowe bezwodnika kwasu maleinowego, dalej postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 2500 części wagowych środka natłuszczającego o składzie około 20% substancji hydrofobowej i 80% sulfobursztynianów w przeliczeniu na suchą masę.

Przykład III. Do 550 części wagowych stopionej stearyny technicznej wprowadza się 200 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną wodę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania w temperaturze 80—100°C wprowadza się 198 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i przy stałym mieszaniu estryfikuje się w temperaturze 90°C do uzyskania zaniku po-

wyżej 50% grup karboksylowych. Otrzymany produkt estryfikacji miesza się w temperaturze 80—100°C z 1500 częściami wagowymi roztworu siarczynu sodowego o stężeniu 11,8%. Otrzymuje się 2300 części wagowych sulfobursztynianów stosowanych do natłuszczania skór.

Przykład IV. Do 550 części wagowych stopionej stearyny technicznej wprowadza się 200 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną wodę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania wprowadza się 300 części wagowych oleju kostnego, mieszaninę osusza i poddaje reakcji z bezwodnikiem kwasu maleinowego przez wprowadzenie w temperaturze 80÷100°C 165 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i przy stałym mieszaniu estryfikuje się w temperaturze 90°C do uzyskania zaniku powyżej 50% grup karboksylowych. Otrzymany produkt estryfikacji miesza się w temperaturze 80÷100°C z 2000 częściami wagowymi roztworu siarczynu sodowego o stężeniu 8,5%. Otrzymuje się 3100 części wagowych środka natłuszczającego stosowanego do natłuszczania skór o składzie około 20% substancji hydrofobowej i 80% sulfobursztynianów w przeliczeniu na suchą masę.

Przykład V. Do 550 części wagowych stopionej stearyny technicznej wprowadza się 220 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną wodę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania wprowadza się 1700 części wagowych tranu technicznego mieszaninę osusza i poddaje reakcji z bezwodnikiem kwasu maleinowego przez wprowadzenie w temperaturze 80÷100°C 200 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego i przy stałym mieszaniu estryfikuje się w temperaturze 90°C do uzyskania zaniku powyżej 50% grup karboksylowych. Otrzymany produkt estryfikacji miesza się w temperaturze 80÷100°C z 2300 częściami wagowymi roztworem siarczynu sodowego o stężeniu 12,0%. Otrzymuje się 4800 części wagowych środka natłuszczającego stosowanego do natłuszczania skór o składzie około 60% substancji hydrofobowej i 40% sulfobursztynianów w przeliczeniu na suchą masę.

Przykład VI. Do 550 części wagowych stopionej stearyny wprowadza się 100 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej i 60 części wagowych monoetanoloaminy technicznej, dalej postępuje się jak w przykładzie III. Otrzymuje się 2300 części wagowych sulfobursztynianów.

Przykład VII. Do 550 części wagowych stopionej stearyny wprowadza się 200 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza się wydzieloną wodę przez destylację

5

pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji wody. Do otrzymanych produktów aminowania w temperaturze $120\div 140^{\circ}\text{C}$ wprowadza się 148 części wagowych bezwodnika kwasu ftalowego i przy stałym mieszaniu dodaje w temperaturze $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$ 198 części wagowych bezwodnika kwasu maleinowego. Dalej postępuje się jak w przykładzie III. Otrzymuje się 2300 części wagowych sulfobursztynianów.

Przykład VIII. Do 660 części wagowych oleju rzepakowego o liczbie zmydlenia 170 wprowadza się 200 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej, przy stałym mieszaniu podnosi się temperaturę do 160°C i odprowadza wydzieloną glicerynę przez destylację pod próżnią. Proces prowadzi się do chwili zaniku destylacji gliceryny. Dalej postępuje się jak w przykładzie III.

Przykład IX. Do 660 części wagowych oleju rzepakowego o liczbie zmydlenia 170 wprowadza się 100 części wagowych dwuetanoloaminy technicznej z dodatkiem alkoholu sodowego jako katalizatora. Przy stałym mieszaniu w temperaturze od $100\text{--}160^{\circ}\text{C}$ prowadzi się amidowanie w ciągu 4 godzin. Dalej postępuje się jak w przykładzie III. Otrzymuje się 2300 części wagowych sulfobursztynianów.

Przykład X. Na skóry bydlęce nappa zastosowano w procesie natłuszczania wstępnego $6\text{--}7\%$ środka natłuszczającego otrzymanego według przykładu I z dodatkiem $1,0\%$ tranu technicznego, a następnie w natłuszczaniu końcowym po barwieniu użyto 2% tego samego środka natłuszczającego i $0,7\%$ tranu technicznego. Tak natłuszczone skóry

6

charakteryzują się wyjątkową miękkością oraz dobrą pełnością. Pomimo wysokiej miękkości i pulchności, nasiąkliwość skór nie przekracza wymagań warunków technicznych ustalających ten parametr dla skór bydlęcych nappa po 2 godzinach do najwyżej 75% i po 24 godzinach do najwyżej 100% . Skóry natłuszczone znanymi środkami stosowanymi zwykle w produkcji, wykazują nasiąkliwość wyższą od wymagań normy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek natłuszczający do skór chromowych i kombinowanych, **znamienny tym**, że jako składnik czynny zawiera sulfobursztyniany etanoloamidów kwasów tłuszczowych w ilości $20\div 100\%$, będące również składnikiem emulgującym oraz substancje hydrofobowe jak parafina, woski, oleje i tłuszcze w ilości do 80% w stosunku do suchej masy gotowego preparatu, przy czym składnik czynny zawiera co najmniej $0,5$ gramoatomu organicznie związanego azotu na jedną grupę karboksylową.

2. Sposób wytwarzania środka natłuszczającego **znamienny tym**, że estryfikuje się etanoloamidy kwasów tłuszczowych bezwodnikiem kwasu maleinowego lub mieszaniną bezwodnika kwasu maleinowego z bezwodnikami kwasów dwukarboksylowych albo kwasami dwukarboksylowymi korzystnie w obecności substancji hydrofobowych takich jak parafina, woski, oleje i tłuszcze, prowadząc estryfikację w temperaturze $80^{\circ}\text{--}120^{\circ}$ do osiągnięcia zawartości grup karboksylowych równej połowie lub mniej niż połowa ich pierwotnej ilości, po czym otrzymane kondensaty poddaje się procesowi sulfonowania.