

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 142963

**Patent dodatkowy
do patentu 123 627**

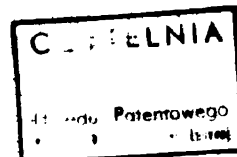
Zgłoszono: 83 07 28 (P. 243212)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 01 30

Opis patentowy opublikowano: 88 07 30

Int. Cl.⁴ 007H 13/08



**Twórcy wynalazku: Grzegorz Wieczorek, Jolanta Gust, Zbigniew Krawczyk,
Olgięrd Rodziewicz**

Uprawniony z patentu: Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WYODRĘBNIANIA TANIN Z ROŚLINNYCH EKSTRAKTÓW GARBARSKICH

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie sposobu wyodrębniania tanin z roślinnych ekstraktów garbarskich według patentu głównego nr 123 627, przeznaczonego do stosowania w przemyśle chemicznym.

Sposób wyodrębniania tanin z roślinnych ekstraktów garbarskich według patentu głównego nr 123 627 polega na tym, że 100 części wagowych stałego sproszkowanego ekstraktu roślinnego ekstrahuje się wodnym roztworem polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego o temperaturze poniżej 373 K, zawierającym 60-100 części wagowych wody i 60-150 części wagowych polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego w temperaturze 293-318 K i następnie do otrzymanego roztworu poddanego mieszaniu wprowadza się 60-150 części wagowych obojętnego rozpuszczalnika protonowego o temperaturze wrzenia nie wyższej niż 373 K, po czym oddziela się wytrącony osad a przez roztwór ewentualnie przepuszcza się dwutlenek siarki i następnie z roztworu odparowuje się rozpuszczalniki organiczne i wodę, korzystnie próżniowo albo oddestylowuje się rozpuszczalniki do konsystencji syropu i odparowuje się pozostałe substancje lotne, korzystnie próżniowo.

Celem uzupełnienia i rozszerzenia sposobu według patentu głównego nr 123 627 jest rozszerzenie zastosowań uzyskiwanej taniny, zwłaszcza taniny mającej zastosowanie w technice antykorozyjnej.

Sposób wyodrębniania tanin z roślinnych ekstraktów garbarskich polegający na tym, że stały sproszkowany ekstrakt roślinny ekstrahuje się roztworem wodnym polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego o temperaturze wrzenia poniżej 373 K i następnie do tak otrzymanego roztworu poddanego mieszaniu wprowadza się obojętny protonowy rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia nie wyższej niż 373 K, po czym oddziela się wytrącony osad a przez roztwór ewentualnie przepuszcza się dwutlenek siarki i odparowuje się rozpuszczalniki orga-

niczne i wodę według patentu głównego nr 123 627, charakteryzuje się tym, że otrzymuje się roztwór roślinnego ekstraktu garbarskiego w mieszaninie wody i polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego poprzez zmieszanie w dowolnej kolejności 100 do 150 części wagowych roślinnego ekstraktu garbarskiego, 50 do 250 części wagowych wody, 50 do 250 części wagowych polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego lub mieszaniny polarnych obojętnych rozpuszczalników nieprotonowych w temperaturze 280-318 K lub świeżą ewentualnie zagęszczoną brzeczkę roślinnego ekstraktu garbarskiego, zawierającą 100 do 150 części wagowych roślinnego ekstraktu garbarskiego w 50 do 250 częściach wagowych wody miesza się z 50 do 250 częściami wagowymi polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego w temperaturze 293-318 K. Z roztworu ewentualnie oddziela się nierozpuszczalną pozostałość a następnie za pomocą 50 do 500 części wagowych obojętnego rozpuszczalnika protonowego lub mieszaniny obojętnych rozpuszczalników protonowych, wytrąca się osad. Osad oddziela się od roztworu i przez roztwór ewentualnie przepuszcza się dwutlenek siarki. Otrzymany roztwór zagęszcza się korzystnie próżniowo do uzyskania stałej masy lub roztworu o wymaganym stężeniu.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie roztworu roślinnego ekstraktu garbarskiego w mieszaninie wody i polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego poprzez zmieszanie w dowolnej kolejności roślinnego ekstraktu garbarskiego i rozpuszczalników lub brzeczek ekstraktu garbarskiego i rozpuszczalników. Zastosowanie brzeczek ekstraktu zamiast stałego ekstraktu powoduje uproszczenie technologii oraz daje znaczne oszczędności energetyczne.

W sposobie według wynalazku w porównaniu ze sposobem według patentu głównego występuje większy zakres stosunków ilościowych między ekstraktem garbarskim, obojętnym rozpuszczalnikiem nieprotonowym i wodą lub brzeczką ekstraktu obojętnym rozpuszczalnikiem nieprotonowym i wodą.

W rozszerzonym sposobie występuje również możliwość pominięcia etapu odparowania roztworu tanin do uzyskania suchej masy. Otrzymuje się wówczas ciekły koncentrat tanin, który w takiej postaci może być następnie stosowany do wytwarzania szeregu preparatów antykorozyjnych o właściwościach przemieniaczy i stabilizatorów rdzy.

W sposobie według wynalazku mogą być również stosowane rozpuszczalniki mniej lotne od wody. Daje to możliwość uzyskania poprzez odparowanie bezwodnych roztworów tanin, które mogą być wykorzystywane jako inhibitory korozji w układach niewodnych.

W rozszerzonym sposobie mogą być stosowane również silnie solwujące wysokowrzące rozpuszczalniki. Daje to możliwość wykorzystania otrzymywanych koncentratów tanin do wytwarzania środków odrdzewiających. Podczas działania takich środków na rdzę wytwarza się ciekły film taninianowy, dający się łatwo usunąć za pomocą wody lub korzystniej rozpuszczalnika niewodnego.

P r z y k ł a d I: 100 g stałego sproszkowanego ekstraktu sumakowego wprowadza się podczas mieszania do 200 g wody w temperaturze 286 K a następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 100 g acetonitrylu. Od otrzymanego roztworu oddziela się nierozpuszczalną pozostałość i następnie do roztworu wprowadza się przy ciągłym mieszaniu 250 g alkoholu metylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór destyluje się uzyskując 85 g kruchej masy tanin.

Wyodrębnione taniny nie dają osadu z wodą bromową a z ałunem żelazowo-amonowym dają granatowo-czarny osad.

Wyodrębnione taniny posiadają następującą rozpuszczalność:

- | | |
|---|--------|
| - w wodzie przy stosunku taniny do wody równym 1:250 | - 100% |
| - w wodzie przy stosunku taniny do wodny równym 1:25 | - 89% |
| - w alkoholu etylowym 96% przy stosunku taniny do alkoholu etylowego równym 1:35% | - 35% |

- w alkoholu metylowym 99,8% przy stosunku taniny do alkoholu metylowego równym 1:25 - 85%
- w acetonie przy stosunku taniny do acetonu równym 1:25 - 10%
- w octanie etylu przy stosunku taniny do octanu etylu równym 1:25 - 4,4%.

Pr z y k ł a d II. Do roztworu dwumetyloformamidu zawierającego 150 g wody i 80 g dwumetyloformamidu wprowadza się przy ciągłym mieszaniu roztworu 120 g stałego sproszkowanego ekstraktu olchy w temperaturze 294 K. Po rozpuszczeniu wprowadzonego ekstraktu do roztworu wprowadza się podczas mieszania 500 g alkoholu propylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór destyluje się do uzyskania około 45% koncentratu tanin, który zawiera 52 g tanin. Otrzymany koncentrat daje zielono-czarny osad z ałunem żelazo-amonowym.

Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed destylacją do uzyskania około 45% koncentratu tanin wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,4226 a pH tego roztworu wynosi 5,0.

Pr z y k ł a d III. 120 g stałego sproszkowanego ekstraktu mimozy wprowadza się podczas mieszania do 200 g eteru dwumetylowego glikolu etylenowego w temperaturze 295 K a następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadza się 120 g wody. Roztwór miesza się do ujednoczenia składu a następnie wprowadza się do niego podczas mieszania 350 g mieszaniny alkoholu butylowego zawierającej 5% metanolu w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór destyluje się próżniowo uzyskując 78 g kruchej masy tanin, co stanowi 65% wydajności procesu.

Wyodrębnione taniny dają osad z wodą bromową a z ałunem żelazowo-amonowym dają zielono-czarny osad.

Wyodrębnione taniny posiadają następującą rozpuszczalność:

- w wodzie przy stosunku taniny do wody równym 1:250 - 100%
- w wodzie przy stosunku taniny do wody równym 1:25 - 100%
- w alkoholu etylowym 96% przy stosunku taniny do alkoholu etylowego równym 1:25 - 70%
- w alkoholu metylowym 99,8% przy stosunku taniny do alkoholu metylowego równym 1:25 - 100%
- w acetonie przy stosunku taniny do acetonu równym 1:25 - 93%
- w octanie etylu przy stosunku taniny do octanu etylu równym 1:25 - 10,2%.

Pr z y k ł a d IV. Do roztworu wodnego dwumetylosulfotlenku zawierającego 250 g wody i 80 g dwumetylosulfotlenku wprowadza się przy ciągłym mieszaniu roztworu 100 g stałego sproszkowanego ekstraktu quebracho w temperaturze 298 K. Roztwór miesza się do rozpuszczenia i następnie również podczas mieszania wprowadza się 200 g alkoholu etylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu a następnie roztwór zagęszcza się do uzyskania około 60% koncentratu tanin, który zawiera 82 g tanin. Otrzymany koncentrat daje zielono-czarny osad z ałunem żelazowo-amonowym.

Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed zagęszczeniem do około 60% koncentratu wyznaczonego w temperaturze 293 K wynosi 1,4114 a pH tego roztworu wynosi 5,3.

Pr z y k ł a d V. 150 g stałego sproszkowanego ekstraktu kasztanowego zalewa się roztworem wodnym dioksanu zawierającym 150 g wody i 150 g dioksanu w temperaturze 280 K, po czym wszystkie składniki miesza się do rozpuszczenia ekstraktu a następnie do otrzymanego roztworu ekstraktu wprowadza się 300 g alkoholu etylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym przez roztwór przepuszcza się dwutlenek siarki a następnie roztwór zagęszcza się do uzyskania około 60% koncentratu tanin, który zawiera 90 g tanin. Wydajność procesu wynosi 60%. Otrzymany koncentrat daje granatowy osad z ałunem żelazowo-amonowym.

Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed zagęszczeniem do około 60% koncentratu wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,4094 a pH tego roztworu wynosi 4,35.

P r z y k ł a d VI. 1200 g brzezki ekstraktu badanowego zagęszcza się do stężenia 50% i następnie wprowadza się ją podczas mieszania do 250 g acetonu w temperaturze 292 K. Roztwór miesza się do ujednolicenia składu a następnie wprowadza się do niego podczas mieszania 50 g alkoholu izoamylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym destyluje się próżniowo do uzyskania około 55% koncentratu tanin, który zawiera 64 g tanin. Wydajność procesu wynosi 54%. Otrzymany koncentrat daje granatowo-czarny osad z ałunem żelazowo-amonowym. Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed destylacją próżniową do uzyskania około 55% koncentratu wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,4034 a pH tego roztworu wynosi 4,8.

P r z y k ł a d VII. Do brzezki ekstraktu dębowego zawierającej 200 g wody i 100 g ekstraktu dębowego wprowadza się podczas mieszania 50 g sześciometylotrójamidu kwasu fosforowego w temperaturze 318 K. Roztwór miesza się do ujednolicenia składu a następnie wprowadza się go podczas mieszania do 300 g alkoholu metylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór destyluje się próżniowo do uzyskania około 50% koncentratu, który zawiera 53 g tanin. Otrzymany koncentrat daje granatowo-czarny osad z ałunem żelazowo-amonowym. Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed destylacją próżniową do uzyskania około 50% koncentratu wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,4410 a pH tego roztworu wynosi 4,9.

P r z y k ł a d VIII. Do roztworu wodnego acetonu i dwumetylosulfotlenku zawierającego 80 g wody, 10 g dwumetylosulfotlenku i 100 g acetonu wprowadza się przy ciągłym mieszaniu 100 g stałego sproszkowanego ekstraktu dębowego w temperaturze 302 K. Roztwór miesza się do ujednolicenia składu a następnie wprowadza się do niego podczas mieszania 50 g alkoholu propargilowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór zagęszcza się do uzyskania około 50% koncentratu tanin, który zawiera 70 g tanin. Otrzymany koncentrat daje granatowo-czarny osad z ałunem żelazowo-amonowym.

Współczynnik załamania światła roztworu przed zagęszczeniem do uzyskania około 50% koncentratu tanin wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,4374 a pH tego roztworu wynosi 4,7.

P r z y k ł a d IX. Do roztworu wodnego czterohydrofuranu zawierającego 50 g wody i 180 g czterohydrofuranu wprowadza się przy ciągłym mieszaniu 100 g stałego sproszkowanego ekstraktu kasztanowego w temperaturze 312 K. Roztwór miesza się do ujednolicenia składu a następnie wprowadza się do niego podczas mieszania 150 g alkoholu metylowego w celu wytrącenia zanieczyszczeń. Wytrącony osad oddziela się od roztworu, po czym roztwór zagęszcza się do uzyskania około 60% koncentratu tanin, który zawiera 59 g tanin. Otrzymany koncentrat daje granatowy osad z ałunem żelazowo-amonowym. Współczynnik załamania światła roztworu tanin przed zagęszczeniem do uzyskania około 60% roztworu tanin wyznaczony w temperaturze 293 K wynosi 1,3994 a pH tego roztworu wynosi 5,15.

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

Sposób wyodrębniania tanin z roślinnych ekstraktów garbarskich polegający na tym, że stały sproszkowany ekstrakt roślinny ekstrahuje się roztworem wodnym polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego o temperaturze wrzenia poniżej 373 K i następnie do tak otrzymanego roztworu poddanego mieszaniu wprowadza się obojętny protonowy rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia nie wyższej niż 373 K, po czym oddziela się wytrącony osad a przez roztwór ewentualnie przepuszcza się dwutlenek siarki i odparowuje się rozpuszczalniki orga-

niczne i wodę według patentu głównego nr 123 627, z n a m i e n n y t y m, że miesza się w dowolnej kolejności 100 g do 150 g części wagowych roślinnego ekstraktu garbarskiego, 50 do 250 części wagowych wody, 50 do 250 części wagowych polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego lub mieszaniny polarnych obojętnych rozpuszczalników nieprotonowych w temperaturze 280–318 K lub świeżą ewentualnie zagęszczoną brzeczkę ekstraktu garbarskiego zawierającego 100 do 150 części wagowych roślinnego ekstraktu garbarskiego w 50 do 250 częściach wagowych wody miesza się z 50 do 250 częściami wagowymi polarnego obojętnego rozpuszczalnika nieprotonowego w temperaturze 293–318 K a następnie z roztworu ewentualnie oddziela się nierozpuszczalną pozostałość i za pomocą 50 do 500 części wagowych obojętnego rozpuszczalnika protonowego lub mieszaniny obojętnych rozpuszczalników protonowych wytrąca się osad, który oddziela się od roztworu, po czym przez roztwór ewentualnie przepuszcza się dwutlenek siarki a następnie zagęszcza się korzystnie próżniowo do uzyskania stałej masy lub roztworu o wymaganym stężeniu.