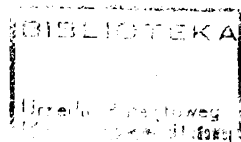


20 stycznia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



CO8g 33/12

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

№ 762.

Kl. 12 q₁₆.

Meilach Melamid,
Freiburg, Breisgau (Niemcy).

MKP CO8g 33/1

Sposób wytwarzania ciał o własnościach żywicowych i garbnikowych.

Zgłoszono: 16 listopada 1920 r.

Udzielono: 6 października 1924 r.

Pierwszeństwo: 17 maja 1920 r. dla zastrz. 1 i 2; 20 sierpnia 1920 r. dla
zastrz. 3—5; 21 sierpnia 1920 r. dla zastrz. 6—11 (Niemcy).

Wynalazek ten dotyczy sposobu wytwarzania ciał o własnościach żywicowych i garbnikowych.

Okazało się, że przy działaniu acetyleny na krezole w obecności kwasów i katalizatora zachodzi reakcja, która prowadzi do wytworzenia ciał żywicowych, podczas gdy otrzymuje się, jako produkty uboczne, ciała, które dają się łatwo przetworzyć w garbniki.

Jeśli wprowadzamy przez czas dłuższy acetylen do mieszaniny krezolów z kwasem w obecności katalizatora i poddajemy mieszaninę reakcyjną destylacji w próżni, otrzymujemy obok małej ilości wstępnego przekropu, który się składa z krezolów, wysokowrzący destylat, który po sulfonowaniu staje się zupełnie rozpuszczalnym w wodzie,

a w roztworze wodnym strąca klej, i, jako pozostałość prawie przezroczystą, jasno zabarwioną żywicę, rozpuszczalną w alkoholu i benzolu.

Zdaje się jakoby zachodziło przytem przyłączenie się acetyleny do krezolów, a potem dodatkowe skupienie się tych pochodnych krezolu w ciała wysokowrzące ewentualnie stałe o charakterze żywicowym.

Dochodzimy jednak także do ciał, zupełnie rozpuszczalnych w wodzie i mocno strącających klej, traktując krezol, w obecności równoważnikowej ilości kwasu siarczanego, lub też sulfonat, otrzymany z krezolu i równoważnikowej ilości kwasu siarczanego, acetylenem w obecności katalizatora. W ten sposób staje się zbyt rzadkiem rozpuszczanie,

odkwaszanie, suszenie i przekraplanie, oraz unika się nadmiaru kwasu siarczanego. Oprócz tego sulfonowanie krezolu płynnego jest prostsze niż ciała stałego.

Można też sulfonować produkt reakcji z krezolów i acetylenu bez uprzedniego przemiywania i przekraplania.

Dalej można też ciężkie fenole, otrzymane z oleju antracenowego, przemieniać w ciała rozpuszczalne, mocno strącające klej, przez traktowanie ich kwasem siarczanym i acetylenem w obecności katalizatora.

Traktowanie to może się odbywać w dwu fazach, przyczem, albo się sulfonuje najprzód fenole, aż się staną rozpuszczalne w wodzie, a potem masę sulfonowaną traktuje się acetylenem w obecności katalizatora, albo też działamy acetylenem na fenole w obecności kwasu siarczanego i katalizatora i sulfonujemy produkt reakcji. stężonym kwasem siarczanym, aż się stanie rozpuszczalnym w wodzie.

W każdym razie otrzymujemy garbniki, mocno strącające klej.

Podobną reakcję między krezolami i acetylenem w obecności katalizatora można też przenieść i na inne ciała i robić w niej różne odmiany.

Tak np. okazało się, że przez równoczesne działanie stężonego kwasu siarczanego i acetylenu na naftalinę w obecności katalizatora przy 40—120° otrzymuje się ciała, które się zupełnie rozpuszczają w wodzie i strącają klej.

Dochodzimy do tego samego rezultatu przez działanie acetylenu w obecności katalizatora na gotowy sulfokwas α lub β naftalinowy. Można też zamiast wyosobniania kwasów sulfonowych, użyć masy sulfonowanej, otrzymanej przez sulfonowanie naftaliny stężonym kwasem siarczanym, dodając przytem katalizator i traktując masę acetylenem.

Nie potrzeba przytem usuwać głównej ilości nadmiernego kwasu siarczanego.

Przykłady wykonania.

1) 100 części krezolu technicznego traktujemy, chłodząc mniej więcej 20 częściami 50% kwasu siarczanego i 3 częściami soli rtęci i soli żelazowych. Mieszając, wprowadzamy przez dłuższy czas acetylen powolnym strumieniem przy temperaturze pokojowej. Gęstopłynny produkt rozpuszczamy stosownie do celu w benzolu, uwalniamy go przez przesączenie i przemycie wodą od katalizatora i kwasu siarczanego, suszymy i frakcjonujemy w próżni. Do 100° przechodzą z benzolem krezole, do 200° płynny destylat, który, traktowany przez krótki czas równą ilością 100%-ego kwasu siarczanego, daje ciało, rozpuszczalne w wodzie i strącające klej. Pozostałość cięższe, tworząc twardą żywicę przezroczystą i bezwoną.

2) 100 g mieszaniny technicznego krezolu ogrzewa się na kąpeli wodnej z 95 g stężonego kwasu siarczanego w przeciągu 4—5 godzin. Do sulfonowania dodaje się około 3 g tlenku rtęciowego i wprowadza się acetylen w przeciągu 24 godzin. Po rozpuszczeniu w wodzie i odsączeniu rtęci mamy przed sobą roztwór garbnika.

3) 100 g krezolu, 10 g stężonego kwasu siarczanego, 15 cm³ wody i 3 g tlenku rtęci traktujemy, mieszając na zimno, gazem acetylenowym. Gęstą lepka masę z mniej więcej 80—90 g stężonego kwasu siarczanego, ogrzewamy łagodnie na kąpeli wodnej, aż się stanie rozpuszczalną w wodzie.

Po rozpuszczeniu w wodzie i odsączeniu szarego osadu rtęci, mamy przed sobą roztwór garbnikowy.

4) 100 g ciężkich fenoli zaprawiamy równą ilością kwasu siarczanego i 3 g tlenku rtęci i traktujemy w przeciągu 24 do 30 godzin gazem acetylenowym przy 50—100°. Produkt reakcji rozpuszczamy w wodzie, zlewamy z rtęci i małych ilości części nierozpuszczalnych, ewentualnie przesączamy w celu usunięcia zawieszonego jeszcze osadu rtęciowego.

Roztwór ten mocno strąca klej.

5) 100 g ciężkich fenoli sulfonujemy przy 80—90° równą ilością stężonego kwasu siarczanego aż do zupełnej rozpuszczalności w wodzie. Potem dodajemy 3—5% tlenku rtęci, a przy 30—40° wprowadzamy acetylen.

Przerabiamy dalej jak to opisano w przykładzie 4).

6) Do 100 g ciężkich fenoli wprowadzamy acetylen w temperaturze pokojowej, w obecności mniej więcej 20 g 50%-ego kwasu siarczanego i 3—5 g tlenku rtęci, w przeciągu 24 godzin. Potem sulfonujemy stężonym kwasem siarczanym (równą ilością) na kąpeli wodnej aż do rozpuszczalności w wodzie.

Dalej przerabiamy, jak to wskazane powyżej.

7) Do 200 g stężonego kwasu siarczanego dodajemy przy 40° C 100 g naftaliny i 3,5 g tlenku rtęci i wprowadzamy, mieszając przy 40° C w przeciągu 24—30 godzin, zwolna acetylen. Sulfonat rozpuszczamy w wodzie, zobojętniamy i odsączamy od związków naftaliny i rtęci. Przez krystalizację usuwamy siarczan sodowy.

W obecności kwasów roztwory strącają klej.

8) Do roztworu 100 g sulfokwasu naftalinowego α i β w małej ilości wody w obecności 5 g stężonego kwasu siarczanego i 3 g tlenku rtęci wprowadzamy powoli acetylen w przeciągu 24—30 godzin. Roztwór przerabia się jak powyżej.

9) 100 g naftaliny sulfonujemy 200 g kwasu siarczanego przy 40° C w przeciągu 5 godzin. Potem zobojętniamy wapnem główną ilość kwasu siarczanego. Sulfokwas z resztą kwasu siarczanego zaprawiamy 3 g tlenku rtęci i mieszmamy powoli w przeciągu 24—30 godzin w powolnym strumieniu acetyleny. Można także wprowadzać acetylen, nie oddzieliwszy przedtem od głównej ilości nadmiernego kwasu siarczanego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania ciał o własnościach żywicy i garbników, tem znamienne, że mieszaninę krezolu i kwasów traktujemy acetylenem w obecności katalizatora.

2. Forma wykonania sposobu według zastrzeżenia 1, tem znamienne, że produkt reakcji poddajemy przekraplaniu w próżni, przyczem pozostaje jako reszta ciało żywcowe, podczas gdy przekrop daje związek, który po sulfonowaniu przybiera własności garbnika.

3. Sposób wytwarzania garbników według zastrzeżenia 1 i 2, tem znamienne, że traktujemy krezole w obecności równoważnikowej ilości kwasu siarczanego acetylenem w obecności katalizatora.

4. Forma wykonania sposobu według zastrzeżenia 1—3, tem znamienne, że sulfonat otrzymany z krezolów i równoważnikowej ilości kwasu siarczanego traktujemy acetylenem w obecności katalizatora.

5. Forma wykonania sposobu według zastrzeżenia 1—4, tem znamienne, że produkt reakcji krezolu i acetyleny sulfonujemy bezpośrednio.

6. Sposób wytwarzania sztucznych garbników według zastrzeżenia 1—5, tem znamienne, że traktujemy ciężkie fenole kwasem siarczanym i acetylenem w obecności katalizatora.

7. Forma wykonania sposobu według zastrzeżenia 1—6, tem znamienne, że fenole sulfonujemy najprzód aż do rozpuszczalności w wodzie, a potem traktujemy masę sulfonowaną acetylenem w obecności katalizatora.

8. Forma wykonania sposobu, według zastrzeżenia 1—7, tem znamienne, że fenole w obecności kwasu siarczanego i katalizatora traktujemy acetylenem, a potem stężonym kwasem siarczanym, aż do rozpuszczalności w wodzie.

9. Sposób wytwarzania sztucznych garb-

ników, według zastrzeżenia 1—8, tem znamienne, że działamy acetylenem i stężonym kwasem siarczanym na naftalinę w obecności katalizatora.

10. Forma wykonania sposobu, według zastrzeżenia 1—9, tem znamienne, że działamy

na sulfokwasy α lub β naftaliny acetylenem w obecności katalizatora.

11. Forma wykonania sposobu według zastrzeżenia 1—10, tem znamienne, że na masę sulfonowaną, otrzymaną z naftaliny i stężonego kwasu siarczanego, działamy acetylenem w obecności katalizatora.

Meilach Melamid.

Zastępca: I. Myszczyski,
rzecznik patentowy.