

URZĄD PATENTOWY



607c 143/50

REKA

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27381.

Kl. 12 q, 20/04.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie produktów kondensacji związków fenolowych.

Zgłoszono 20 listopada 1936 r.

Udzielono 10 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 5 grudnia 1935 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie produktów kondensacji związków fenolowych.

Wiadomo, że żywice fenolo - aldehydowe można przeprowadzić w produkty rozpuszczające się w wodzie przez sulfonowanie. Aby to osiągnąć, należy wprowadzić do cząsteczki żywicy stosunkowo dużą liczbę grup sulfonowych. W pewnych przypadkach jednak okoliczność ta jest niepożądana, np. w przypadku gdy produkty mają być stosowane jako garbniki, ponieważ działanie garbujące takich produktów w środowisku słabo kwaśnym (aż do odczynu obojętnego) jest bardzo słabe.

Obecnie wykryto, że można otrzymy-

wać rozpuszczające się w wodzie produkty sulfonowania ze związków fenolowych oraz środków powodujących wiązanie pierścieni, zawierające stosunkowo niewielką liczbę grup sulfonowych, w ten sposób, że wyżej wspomniane produkty kondensacji sulfonuje się najpierw zaledwie słabo w łagodnych warunkach albo małą ilością środka sulfonującego do takiego stopnia, iż produkty te same przez się nie wykazują jeszcze całkowitej rozpuszczalności w wodzie, po czym tak otrzymane produkty sulfonowania przez traktowanie nową ilością środka, powodującego wiązanie pierścieni, przeprowadza się w związki rozpuszczające się w wodzie.

Jako środki powodujące wiązanie pier-

ścieni rozumie się środki posiadające zdolność wiązania kilku cząsteczek związków aromatycznych, przez połączenie ze sobą ich pierścieni aromatycznych, jak np. aldehyd mrówkowy i substancje podobne.

Jako materiał wyjściowy do wytwarzania produktów według tego sposobu stosuje się zwłaszcza te żywcowate produkty kondensacji związków fenolowych, które nie posiadają dużego ciężaru cząsteczkowego i które można otrzymywać przez działanie środków, powodujących wiązanie pierścieni w cząsteczce, jak np. aldehydu mrówkowego, związków wywołujących aldehyd mrówkowy, aldehydu octowego, chloro - acetonu, dwuchloro - eteru i środków podobnych, na związki fenolowe w środowisku kwaśnym. Zasadniczo idzie tu więc o produkty kondensacji typu nowo - laków; można jednakże do niniejszego sposobu stosować także substancje skondensowane w środowisku zasadowym, o ile uda się zatrzymać proces ich kondensacji na takim stopniu pośrednim, iż produkty te nie osiągną dużego ciężaru cząsteczkowego. Takie produkty, jak wiadomo, są przeważnie jasnymi, przeświecającymi masami żywcowatymi, bardzo lekkimi, aż do kruchych mas żywcowatych, które w zwykłych temperaturach sulfonowania są topliwe.

Proces według wynalazku niniejszego najlepiej wykonywa się tak, iż wymienione materiały wyjściowe traktuje się najpierw pewną ilością stężonego kwasu siarkowego lub innych środków sulfonujących, jak np. kwasu chlorosulfonowego, mniejszą od ilości cząsteczkowej, po czym wytworzoną masę miesza się z małą ilością wody, a wreszcie kondensuje ponownie ze środkami powodującymi wiązanie pierścieni. Do tego celu stosuje się na ogół ilość środka powodującego wiązanie pierścieni mniejszą od ilości cząsteczkowej (obliczonej w stosunku do sulfonowanego produktu kondensacji), ponieważ przy obróbce

powtórnej nadmiarem środka powodującego wiązanie pierścieni otrzymane produkty stają się znowu mniej rozpuszczalne. Podczas gdy zaledwie słabo sulfonowane produkty, otrzymywane po pierwszej obróbce, są w wodzie jeszcze niezupełnie rozpuszczalne i, zwłaszcza przy dłuższym staniu względnie podczas gotowania ich wodnej zawiesiny, stają się coraz mniej rozpuszczalne, to produkty, potraktowane powtórnie środkami powodującymi wiązanie pierścieni, wykazują znacznie lepszą rozpuszczalność w wodzie; ich roztwory nawet po dodaniu kwasów lub zasad oraz podczas gotowania pozostają, praktycznie biorąc, trwałe.

Otrzymane produkty nadają się do najrozmaitszych celów w przemyśle, jako środki pomocnicze w farbiarstwie, np. jako środki rezerwowe; jako środki do obróbki wtórnej włókien przędzalniczych i tkanin, np. do obciążania; jako zagęstniki lub środki wiążące, a zwłaszcza jako garbniki. Zwracano już uwagę, że właśnie w zastosowaniu do ostatnio wymienionego celu duże znaczenie ma ta okoliczność, że nowe te rozpuszczalne w wodzie produkty w stosunku do wielkości swej cząsteczki względnie do ilości zawartych w niej pierścieni aromatycznych zawierają stosunkowo małą liczbę grup sulfonowych; dzięki temu produkty te już w roztworze o odczynie obojętnym — aż do słabo kwaśnego — wykazują wybitną zdolność garbowania.

Przykład I. 470 g fenolu, 500 g wody, 250 g technicznego 30%-owego aldehydu mrówkowego oraz 50 g 10%-owego kwasu solnego powoli doprowadza się do wrzenia i utrzymuje mieszaninę w tej temperaturze mniej więcej w ciągu 5 godzin. Wydzielającą się żywicę traktuje się parą wodną, aby zasadniczo usunąć nadmiar fenolu. Następnie produkt reakcji dobrze się suszy, 51 części wagowych otrzymanej w ten sposób masy ciągliwo-ciekłej na ciepło, a

na zimno kruchej, która prawdopodobnie składa się zasadniczo z dwuoksy - dwufenylo - metanu (porównaj Beilstein, tom uzupełnienia VI, str. 488) ogrzewa się z 12,5 części wagowych kwasu siarkowego w postaci jednowodzianu w ciągu 1 — 2 godz w temperaturze około 70°C. Następnie mieszając masę reakcyjną zadaje się ostrożnie 15 częściami wagowymi wody o temperaturze około 40°C, przy czym woda jest wchłaniana równomiernie. Wówczas stopniowo dodaje się roztwór 7 części wagowych aldehydu mrówkowego w 30 częściach wagowych wody i ogrzewa do 40 — 50°C, aż do zaniku zapachu aldehydu mrówkowego. Otrzymuje się przezroczysty roztwór, z którego podczas dłuższego stania nawet na ciepło nic się nie wydziela. Mocne zabarwienie własne produktu sulfonowanego zostaje w znacznym stopniu rozjaśnione przez obróbkę wtórną. Otrzymany produkt ciągnie na włókna zwierzęce i roślinne i może być stosowany jako garbnik albo jako środek rezerwowy lub zaprawowy w farbiarstwie; podczas traktowania nowymi ilościami aldehydu mrówkowego staje się on znowu bardziej nierozpuszczalny.

Przykład II. 94 części wagowe fenolu oraz 30 części wagowych jednochloro - acetonu ogrzewa się w ciągu 5 godzin do temperatury około 100°C. 67 części wagowych otrzymanej żywicy poddaje się działaniu 24,5 części wagowych kwasu siarkowego w postaci jednowodzianu w ciągu około 2 godzin w temperaturze 60°C. Mieszaninę reakcyjną następnie rozcieńcza się 10 częściami wagowymi wody, a następnie traktuje roztworem 5 części wagowych 30%-owego technicznego aldehydu mrówkowego w 15 częściach wagowych wody w temperaturze około 50°C dopóty, aż otrzymana mieszanina wykaże dobrą rozpuszczalność w wodzie. Przed oziębieniem dodaje się jeszcze 50 części wagowych wody. Otrzymuje się roztwór syropowaty, który

można rozcieńczać wodą w każdym stosunku bez wytwarzania osadu.

Przykład III.

108 części surowego krezolu DAB VI,
50 „ technicznego 30%-owego aldehydu mrówkowego,
200 części wody i

10 cm³ 10%-owego kwasu solnego ogrzewa się stopniowo do temperatury 90°C i utrzymuje w tej temperaturze mniej więcej w ciągu 5 godzin. Wydzieloną żywicę suszy się następnie starannie w próżni. 100 części wagowych tak otrzymanej masy poddaje się działaniu 45 części wagowych kwasu siarkowego w postaci jednowodzianu w temperaturze około 60°C w ciągu 1 — 2 godzin. Do wytworzonej ciągliwo-ciekłej masy mieszając dodaje się stopniowo 25 części wagowych wody, a następnie traktuje się ją roztworem 7,5 części wagowych aldehydu octowego w 35 częściach wagowych wody w temperaturze około 60°C dopóty, aż zapach aldehydu octowego zasadniczo zniknie. Otrzymaną substancję po dalszym rozcieńczeniu zobojętnia się amoniakiem, a następnie za pomocą kwasu mrówkowego doprowadza się z powrotem stężenie jonów wodorowych roztworu do p_H = około 3,5.

Tak otrzymane roztwory są zdolne do przetwarzania surówek zwierzęcych na jasną, miękką, stosunkowo odporną na działanie światła skórę garbowaną.

Przykład IV. 188 części wagowych fenolu miesza się ze 100 częściami wagowymi aldehydu mrówkowego (30%-owego) i 60 częściami wagowymi NaOH o mocy 35°Bé. Mieszaninę tę ogrzewa się stopniowo do 100°C i w ciągu 4 godzin utrzymuje w tej temperaturze. Następnie strąca się ją 75 częściami wagowymi 24%-owego HCl, przemywa i dobrze suszy. 100 części wagowych tak otrzymanej żywicy zadaje się w ciągu pół godziny 40 częściami wagowymi H₂SO₄ (100%-owego) w temperaturze około 70°C i utrzymuje w

tej temperaturze w ciągu około godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 50 częściami wagowymi H_2O , a wreszcie traktuje roztworem 15 części wagowych technicznego aldehydu mrówkowego w 65 częściach wagowych wody w temperaturze niezbyt wysokiej (około $50^{\circ}C$). Otrzymuje się gęsty roztwór, który można rozcieńczać wodą w każdym stosunku. Otrzymany roztwór po nastawieniu na określony stopień kwasowości można stosować do garbowania.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie produktów kondensacji związków fenolowych, znamienny tym, że topli-

we produkty kondensacji związków fenolowych o małym ciężarze cząsteczkowym oraz środków powodujących wiązanie pierścieni, np. aldehydu mrówkowego i substancji podobnych, sulfonuje się w łagodnych warunkach albo tylko słabo małą ilością środka sulfonującego, tak iż produkty te same przez się nie są całkowicie rozpuszczalne, po czym produkty te przez traktowanie nową ilością środka, powodującego wiązanie pierścieni, przeprowadza się w związki rozpuszczające się w wodzie.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

