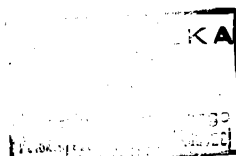


Warszawa, 12 czerwca 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



W7C 143/50



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24836.

Kl. 12 o, 23/01.

J. R. Geigy A.-G.
(Bazyleja, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania środków garbujących, dających wygarbowania odporne na działanie światła.

Zgłoszono 6 maja 1935 r.

Udzielono 16 kwietnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 11 maja 1934 r. (Niemcy).

W patencie Nr 14 322 opisano sposób wytwarzania środków do garbowania przez kondensację przez dłuższy czas w roztworze bardzo kwaśnym i w podwyższonej temperaturze produktów rozpuszczalnych, otrzymanych działaniem środków sulfonujących na fenole, z formaldehydem w obecności mocznika lub jego połączeń z formaldehydem.

Skóry, otrzymane przy użyciu takich środków do garbowania, odznaczają się jędrnością, miękkością i jasną barwą. Odporność wygarbowania tych na działanie światła nie odpowiada jednak stawianym wymaganiom.

W patencie niemieckim Nr 587 496 opisano sposób wytwarzania środków do garbowania, polegający na tym, iż na produkty sulfonowania węglowodorów aromatycznych lub ich połączeń hydroksylowych działa się produktami otrzymanymi przez kondensację w roztworze alkalicznym mocznika z formaldehydem, zwłaszcza dwumetylomocznika, przy czym stosuje się jedną do dwóch cząsteczek formaledehydu i jedną cząsteczkę mocznika. Środki powyższe wyróżniają się w przeciwstawieniu do garbników według patentu Nr 14 322 jaśniejszą barwą i rozpuszczalnością również w mocno kwaśnych roztworach.

Obecnie stwierdzono, iż można wytwarzać środki do garbowania odporne na działanie światła, jeśli kondensację kwasu fenolo-sulfonowego z mocznikiem i formaldehydem przeprowadza się w łagodnych warunkach reakcji. Otrzymane produkty przewyższają pod względem trwałości na światło najlepsze produkty otrzymane według patentu niemieckiego Nr 587 496, przy czym w przeciwstawieniu do tego patentu można je wytwarzać w jednym zabiegu zaoszczędzając czas i robociznę. Pod łagodnymi warunkami rozumie się przede wszystkim znaczne zmniejszenie kwasowości roztworu reakcyjnego, dochodzące aż do odczynu obojętnego w podwyższonej temperaturze, albo przeprowadzanie kondensacji w niskiej temperaturze w roztworze mocno kwaśnym.

Miedzy tymi przypadkami możliwe są oczywiście wahania i udaje się przez odpowiednią zmianę trzech czynników, t. j. kwasowości, temperatury i czasu kondensacji, znaleźć w każdym przypadku warunki, w których otrzymuje się garbniki, dające wygarbowania odporne na działanie światła.

Temperatura reakcji może wahać się od temperatury pokojowej do 120°C. Kwasowość roztworu waha się od 100 cm³ do 5 000 cm³ ługu normalnego na 1 kg masy reakcyjnej (oznaczono przez miareczkowanie).

Stosunki ilościowe mocznika, formaldehydu i kwasu fenolosulfonowego mogą wahać się w szerokich granicach; korzystnie jest jednak stosować na jedną cząsteczkę produktu fenolowego przynajmniej jedną cząsteczkę formaldehydu.

Zamiast mocznika można stosować również jego produkty podstawienia oraz związki tworzące mocznik. Również formaldehyd można zastąpić środkami, wytwarzającymi formaldehyd, oraz związkami o małym ciężarze cząsteczkowym z mocznikiem otrzymanymi w kwaśnym roz-

tworze. Otrzymane środki do garbowania wykazują znane reakcje garbników syntetycznych. Środki do garbowania według wynalazku niniejszego różnią się od produktów, otrzymanych według patentu niemieckiego Nr 587 496, tym, iż dają niebieski osad z solami żelazowymi. (Według przykładu I patentu Nr 587 496 otrzymuje się z solami żelaza niebieskie zabarwienie bez osadu).

W kwaśnym roztworze garbują nowe te środki do garbowania surówkę na miękką białą skórę o wybitnej odporności na działanie światła.

Można je oczywiście stosować do garbowania kombinowanego wraz z innymi środkami garbującymi albo nie garbującymi. Zwłaszcza przy działaniu na skórę chromową odznaczają się one w porównaniu do garbników dotychczas stosowanych tym, iż dają wygarbowania, praktycznie biorąc, odporne na działanie światła.

Przykład I. 100 części wagowych technicznego krezolu sulfonuje się za pomocą 100 części wagowych monohydratu kwasu siarkowego przepuszczając silny strumień powietrza w ciągu 30 minut w temperaturze 100° — 110°C. Następnie chłodząc rozcienia się mieszaninę reakcyjną do 250 części wagowych i dodaje 40 części wagowych mocznika. Przy kwasowości takiej, iż 10 kg powyższego produktu sulfonowania odpowiada 48,5 cm³ normalnego ługu sodowego, dodaje się 168 części wagowych 27,8%-owego ługu sodowego oraz 130 części wagowych 30%-owego formaldehydu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną. Z masy reakcyjnej wydziela się początkowo biały osad przy rozcieńczaniu wodą, po 5 minutach osad przestaje się wydzielać i próbka rozpuszcza się klarownie w wodzie. Po 15-o minutowym gotowaniu reakcja jest ukończona. Ten sam wynik można osiągnąć przy mniejszej kwasowości i dłuższym okresie kondensacji albo przy większej kwasowości i odpowiednio krótszym okresie

kondensacji. Następnie masę reakcyjną zadaje się kwasem fosforowym aż do kwasowości potrzebnej do garbowania.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, lecz zamiast krezolu technicznego stosuje się czysty fenol i zamiast 168 części wagowych 27,8%-owego ługu sodowego — 180 g 29,3%-owego ługu potasowego (sól sodowa kwasu fenolosulfonowego jest zbyt trudno rozpuszczalna). Czas kondensacji wynosi 10 minut.

Przykład III. 100 części wagowych krezolu i 100 części wagowych oleum (26% SO_3) miesza się ostrożnie i 30 minut ogrzewa w temperaturze 100° — 110°C . Chłodząc dodaje się 50 części wagowych wody i zadaje masę reakcyjną 40 częściami wagowymi mocznika. Następnie dodaje się w temperaturze 20 — 30°C 130 części wagowych 30%-owego formaldehydu i ogrzewa w ciągu 15 minut do 45° — 50°C albo pozostawia w temperaturze pokojowej przez tak długi okres czasu, aż próbka pobrana z masy reakcyjnej rozpuszczać się będzie w wodzie, i zubożętnia się do kwasowości, praktycznie biorąc, użytecznej. Rozcieńczony roztwór garbnika daje białą skórę o doskonałej odporności na działanie światła.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie III, lecz zamiast kwasu krezolosulfonowego stosuje się czysty kwas fenolosulfonowy. Temperatura kondensacji może wynosić 80°C lub więcej i utrzymuje się ją na tej wysokości, aż próbka rozpuści się w wodzie. Następnie zubożętnia się jak w przykładzie III.

Przykład V. 100 części wagowych technicznego fenolu sulfonuje się za pomocą 100 części wagowych kwasu siarkowego o mocy 66°Bé w temperaturze 100° — 110°C w ciągu 30 minut. Następnie odpędza się niezsulfonowany fenol za pomocą pary wodnej w próżni i zagęszcza produkt reakcji w próżni do 250 części wagowych. Następnie dodaje się 30 części wagowych

mocznika i, jak w przykładzie I, dodaje tyle ługu, iż przy następnym gotowaniu z 130 częściami wagowymi 30%-owego formaldehydu otrzymuje się w ciągu 15 minut łatwo rozpuszczalny w wodzie produkt kondensacji odporny na działanie światła.

Otrzymany produkt zakwasza się kwasem szczawiowym do odpowiedniej kwasowości. Rozcieńczony roztwór garbuje surowkę na białą skórę o doskonałej odporności na działanie światła.

Przykład VI. 100 części wagowych surowego krezolu sulfonuje się za pomocą 100 części wagowych oleum (26% SO_3), jak w przykładzie III, i rozcieńcza 50 częściami wagowymi wody, po czym zubożętnia się do kwasowości podanej w przykładzie I. Następnie kondensuje się 40 części wagowych mocznika i 130 części wagowych 30%-owego formaldehydu przez dodanie 5 części wagowych rozcieńczonego kwasu siarkowego (1:5) i krótkie ogrzewanie, wreszcie przyszkuje otrzymaną białą masę.

Jeśli powyższego produktu kondensacji doda się do częściowo zubożętnionego kwasu krezolosulfonowego i gotuje 15 — 20 minut, wówczas większa część białego proszku przechodzi do roztworu i otrzymuje się garbnik, który po zakwaszeniu do kwasowości odpowiedniej do garbowania zamienia surowkę na białą skórę odporną na działanie światła.

Przykład VII. 100 części wagowych krezolu technicznego sulfonuje się, jak podano w przykładzie I, rozcieńcza wodą do 250 części wagowych, po czym dodaje się 20 części wagowych mocznika i 150 części wagowych 30%-owego ługu sodowego, przy czym temperatura wzrasta do około 70°C . Następnie dodaje się 70 części wagowych 30%-owego formaldehydu i ogrzewa przez 1 — 5 minut do 10°C , po czym szybko ochładza i dodaje jeszcze 10 części wagowych kwasu szczawiowego i 35 części wagowych 80%-owego kwasu fosforowego. Rozcieńczony roztwór garbuje skórę na bia-

ło i nadaje doskonałą odporność na działanie światła.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania środków garbujących, dających wygarbowania odporne na działanie światła, przez kondensację produktów, otrzymanych działaniem środków sulfonujących na fenole lub ich pochodne, z formaldehydem albo produktami wytwa-

rzającymi formaldehyd, w obecności mocznika albo produktów tworzących mocznik, znamienny tym, że kondensację tę uskutecznia się w słabo kwaśnym środowisku w temperaturze podwyższonej, w roztworze zaś mocno kwaśnym — w temperaturze niskiej.

J. R. Geigy A. - G.
Zastępca: inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.