

URZĄD PATENTOWY
w WARSZAWIE
MKP 107c 143/50
OPIS PATENTOWY

Nr 32235

Kl. 12 q, 20/04

J. R. Geigy A. G., Bazyleja

108q 9/10 MK

Sposób wytwarzania garbników odpornych na działanie światła

Zgłoszono 10 lutego 1938

Udzielono 28 września 1943

Pierwszeństwo: 10 lutego 1937 (Szwajcaria)

W patencie nr 14322 opisano sposób wytwarzania cennych garbników syntetycznych przez kondensację kwasów fenolosulfonowych z moczników i aldehydem mrówkowym. Jeżeli jednakowoż zamiast kwasów fenolosulfonowych zastosuje się mieszaniny kwasów fenolosulfonowych i trudno rozpuszczalnych dwuoksydwufenylosulfonów, to pracując według patentu 16698 otrzymuje się z tych mieszanin jedynie nierozpuszczalne, bezwartościowe produkty. Udoskonaleniem sposobu opisanego w patencie nr 14322 jest sposób opisany w patencie nr 17808, w myśl którego otrzymuje się garbniki z rozpuszczalnych produktów otrzymanych działaniem stężonego kwasu siarkowego na fenole lub ich pochodne w obecności aromatycznych kwa-

sów oksykarbonowych, traktując te produkty mocznikiem i formaldehydem w silnie kwaśnym roztworze. Patent nr 21570 ujawnia sposób wytwarzania garbników przez kondensację dwuoksydwufenylosulfonów i kwasów fenolosulfonowych z mocznikiem i aldehydem mrówkowym w roztworze zasadowym.

Obecnie stwierdzono, iż można sprzęgać w prosty sposób mieszaniny dwuoksydwufenylosulfonów i kwasów fenolosulfonowych z mocznikiem i aldehydem mrówkowym, względnie ich produktami kondensacji w kwaśnym roztworze, przy czym otrzymuje się rozpuszczalne garbniki, jeśli reakcję tę przeprowadza się w ściśle określonych warunkach. Decydujące znaczenie

ma tutaj duże stężenie poszczególnych składników w mieszaninie reakcyjnej.

Kondensację w myśl wynalazku udaje się przeprowadzić wówczas, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się tyle rozpuszczalnika; iż utworzona masa daje się mieszać w temperaturze leżącej poniżej 50°C (mieszanina reakcyjna kwasu fenolosulfonowego i dwuoksydwufenylosulfonu jest w temperaturze 40°C lepłą masą, nie dającą się mieszać). Do rozcieńczenia mieszaniny reakcyjnej nadaje się woda lub rozpuszczalniki organiczne, mieszające się z wodą, jak gliceryna, glikol itd.

Skład mieszaniny reakcyjnej musi odpowiadać następującym warunkom. Stosunek mocznika do aldehydu mrówkowego musi wynosić co najmniej 1 : 2. Odpowiednio do większej lub mniejszej zdolności reakcyjnej stosowanych kwasów fenolosulfonowych względnie dwuoksydwufenylosulfonów musi być stosunek aldehydu mrówkowego do mocznika względnie ilość użytych produktów kondensacji (przy czym w tym przypadku można jeszcze dodać aldehydu mrówkowego lub mocznika) większa lub mniejsza. Okazało się przy tym, że przy zwiększeniu ilości mocznika ponad określoną ilość mocznika w stosunku do ilości aldehydu mrówkowego albo przy zwiększeniu ilości dwuoksydwufenylosulfonu łatwo tworzą się nie rozpuszczalne produkty końcowe. Można to regulować w taki sposób, iż kondensację wspomnianą przeprowadza się w obecności mniejszych lub większych ilości aromatycznych kwasów sulfonowych względnie ich produktów kondensacji z aldehydem mrówkowym lub odpowiednich środków rozpraszających, jak odpadkowego ługu siarczynowego. Wyżej wspomniana różna zdolność do reakcji kwasów fenolosulfonowych albo dwuoksydwufenylosulfonów zależy od zawartości homologów lub ich związków izomerycznych, można więc np. przy użyciu mieszanin kwasów fenolosulfonowych z dwu-

oksydwufenylosulfonem i mieszanin kwasu fenolosulfonowego z dwukrezylosulfonem przy zwiększeniu zawartości m-krezolu również zwiększyć zawartość mocznika.

Można wreszcie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzać stałe produkty kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, w postaci sproszkowanej. Zasadowe produkty kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, które stosuje się według patentu niemieckiego nr 587496 do wyrobu garbników, nadaje się również do wytwarzania garbników według niniejszego wynalazku.

Skóry garbowane za pomocą garbników otrzymywanych według niniejszego wynalazku posiadają lepszą biel, pełność i znacznie większą odporność na działanie światła, niż skóry otrzymywane przez garbowanie za pomocą znanych garbników bez dodatku mocznika.

Przykład I. 200 części wagowych surowego krezolu D. A. B. IV. sulfonuje się za pomocą 200 części wagowych jednowodzianu kwasu siarkowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 105°C i wodę, wytworzoną przy sulfonowaniu, oddestylowuje się w próżni. Do tej mieszaniny reakcyjnej wprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 125—130°C powoli 100 części wagowych surowego krezolu D. A. B. IV. przez wąską rurkę, umieszczoną pod powierzchnią cieczy wskutek czego zostaje około 40% kwasu krezolosulfonowego przemienione w dwuoksydwukrezylosulfon. Po wprowadzeniu całej ilości krezolu surowego oddestylowuje się wodę reakcyjną i nadmiar krezolu.

Do 100 części wagowych powyższej mieszaniny, rozcieńczonej uprzednio 20 częściami wagowymi wody, dodaje się pod zwykłym ciśnieniem stopniowo, nie przekraczając temperatury 40—45°C, 26 części wagowych produktu kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, otrzymanego przez ogrzewanie w ciągu 2 godzin 40 czę-

ści wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego, 6 części wagowych mocznika oraz 1 części wagowej kwasu winowego i zagęszczenie otrzymanej masy reakcyjnej w próżni do 26 części wagowych. Pozostałość tę miesza się tak długo w temperaturze 30—40°C, aż pobrana próbka rozpuści się klarownie w wodzie. Następnie otrzymaną masę rozcieńcza się wodą i nastawia za pomocą ługu sodowego lub amoniaku na stopień kwasowości wymagany w garbarstwie.

Zamiast wymienionego produktu kondensacji mocznika z formaldehydem można również stosować produkt kondensacji otrzymany przez 2-godzinne gotowanie 40 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego, 8 części wagowych mocznika i 1 części wagowej 45%-owego kwasu mlekowego. Zamiast wodę odparowywać z mieszaniny reakcyjnej można ilość wody potrzebnej do rozcieńczenia mieszaniny, składającej się z dwuoksydwukrezylosulfonu i surowego kwasu krezolosulfonowego, zmniejszyć do 10 części wagowych.

Przykład II. Do 100 części wagowych mieszaniny kwasu krezolosulfonowego i dwuoksydwukrezylosulfonu, otrzymanej sposobem według przykładu I z tą różnicą, że 100 części wagowych surowego m-krezolu, zawierającego 70—80% m-krezolu wprowadza się pod ciśnieniem zmniejszonym do masy sulfonującej, po czym dodaje się 10 części wagowych wody oraz w temperaturze 40—45°C stopniowo 52 części wagowych produktu kondensacji, wytworzonego z mocznika i aldehydu mrówkowego, o konsystencji ciasta, otrzymanego przez gotowanie w ciągu 2 godzin pod chłodnicą zwrotną 40 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego, 10,2 części wagowych mocznika i 1,8 części wagowej 45%-owego kwasu mlekowego, przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 45°C. W ciągu kilku godzin prowadzi się dalej kondensację w tej samej temperatu-

rze i na drugi dzień, gdy mieszanina reakcyjna stanie się rozpuszczalna w wodzie, rozcieńcza za pomocą wody i nastawia za pomocą ługu potasowego na określony stopień kwasowości.

Przykład III. Do 150 części wagowych produktu kondensacji, otrzymanego przez ogrzewanie w ciągu 2 godzin do 115°C 80 części wagowych kwasu naftalenosulfonowego, 10 części wagowych 4,4'-dwuoksydwufenylosulfonu, 8 części wagowych wody i 16 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego i dopełnienie wodą do 150 części wagowych, dodaje się najpierw 50 części wagowych mieszaniny dwuoksydwufenylosulfonu, otrzymanego sposobem według przykładu I, z tą różnicą, że zamiast 100 części wagowych surowego krezolu wprowadza się pod zmniejszonym ciśnieniem 200 części wagowych fenolu, i następnie dodaje się 15 części wagowych zagęszczonego produktu kondensacji wytworzonego z mocznika i aldehydu mrówkowego, który otrzymuje się przez gotowanie w ciągu 2 godzin, 40 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego, 6 części wagowych mocznika i 1 części wagowej 45%-owego kwasu mlekowego, po czym produkt ten zagęszcza się do 26 części wagowych i dodaje po kondensacji jeszcze 3,75 części wagowych mocznika. Kondensację tych składników przeprowadza się w temperaturze około 40°C, aż pobrana próbka rozpuści się całkowicie w wodzie, następnie rozcieńcza wodą i nastawia za pomocą ługu sodowego na żądany stopień kwasowości.

Zamiast wymienionego produktu kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym można stosować w tym przypadku również produkt otrzymany w zasadowym roztworze sposobem według patentu niemieckiego nr 587496.

Wyżej podaną ilość mieszaniny dwuoksydwufenylosulfonu można podwoić. W tym przypadku kondensację przeprowadza

się za pomocą 30 części wagowych zagęszczonego produktu kondensacji mocznika z aldehydem mrówkowym, do którego dodano po kondensacji jeszcze 7,5 części wagowych mocznika.

Przykład IV. Do 200 części wagowych produktu kondensacji, otrzymanego przez ogrzewanie w ciągu 6 godzin 150 części wagowych kwasu naftalenosulfonowego i 25 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego i rozcieńczenie do 200 części wagowych, wprowadza się 50 części wagowych mieszaniny dwuoksydwufenylosulfonu z kwasem fenolosulfonowym, otrzymanej sposobem według przykładu I, lecz z tą różnicą, że w tym przypadku stosuje się podwójną ilość surowego krezolu, i poddaje kondensacji w temperaturze 40°C z 24 częściami wagowymi produktu kondensacji otrzymanego z 40 części wagowych 30%-owego aldehydu mrówkowego, 6 części wagowych mocznika i 1 części wagowej 45%-owego kwasu mlekowego.

Gdy wzięta próbka rozpuszcza się klarownie w wodzie, masę reakcyjną rozcieńcza się wodą i nastawia za pomocą wodorotlenku sodu lub amoniaku na potrzebny do garbowania stopień kwasowości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania garbników odpornych na działanie światła, znamieny tym, że mieszaniny silnie stężonych kwasów fenolosulfonowych i dwuoksydwufenylosulfonów w kwaśnych roztworach traktuje się mocznikiem i aldehydem mrówkowym w ilości co najmniej 1 mola mocznika na 2 mole aldehydu mrówkowego lub ich produktami kondensacji, w temperaturze poniżej 50°C, przy czym wody lub organicznego rozpuszczalnika ewentualnie dodaje się tylko tyle, aby przy danej temperaturze reakcyjnej można było mieszaninę jeszcze dobrze mieszać.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że stosując większe ilości dwuoksydwufenylosulfonu oraz mocznika lub tylko mocznika przeprowadza się kondensację w obecności aromatycznych kwasów sulfonowych, ich produktów kondensacji lub odpowiednich środków rozpraszających.

J. R. Geigy A. G.
Zastępca: inż. St. Głowacki
rzecznik patentowy