

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE *c14c 3/22* OPIS PATENTOWY *pm*

Nr 31347

Kl. 28 a, 3

Chemische Fabrik Joh. A. Benckiser G. m. b. H., Ludwigshafen

Sposób garbowania skór surowych i futerkowych

Patent dodatkowy do patentu nr 26148

Zgłoszono 19 lipca 1938

Udzielono 7 stycznia 1942

Pierwszeństwo: 20 lipca 1937 (Niemcy)

Najdłuższy czas trwania patentu do 29 stycznia 1953

We wcześniejszych patentach opisano już stosowanie spolimeryzowanych kwasów metafosforowych lub ich soli, użytych ewentualnie razem z innymi garbnikami, do garbowania skór i futer. Obecnie stwierdzono, że do garbowania skór i futer nadają się doskonale także produkty przemiany spolimeryzowanych kwasów metafosforowych, składające się z kwaśnych rozpuszczalnych w wodzie organicznych estrów tych kwasów albo mieszanin zawierających te kwasy ze związkami organicznymi, zawierającymi grupy wodorotlenowe albo wiązania podwójne lub jedno i drugie, względnie też rozpuszczalne w wodzie sole tych produktów przemiany, przy czym środki te mogą

być stosowane same albo razem z innymi garbnikami. Również połączenia zespolone takich produktów przemiany z metalami dwu- lub wielowartościowymi, np. wapniem, magnezem, chromem, żelazem, miedzią, wywierają bardzo skuteczne działanie garbujące. Skóry traktowane tymi produktami przemiany lub ich rozpuszczalnymi w wodzie solami względnie związkami zespolonymi, mają lepsze wypełnienie i chwyt niż skóry traktowane spolimeryzowanymi kwasami metafosforowymi oraz ich rozpuszczalnymi w wodzie solami z jedno lub wielowartościowymi metalami, amoniakiem lub zasadami organicznymi.

Według wynalazku można stosować

produkty przemiany spolimeryzowanych kwasów metafosforowych, np. kwasu heksametafosforowego albo jeszcze bardziej spolimeryzowanych kwasów metafosforowych, w połączeniu z organicznymi związkami wodorotlenowymi, np. niższymi lub wyższymi alkoholami, alkoholami wielowodorotlenowymi, fenolami, krezolami, nadtłolami, cukrami, skrobią i związkami podobnymi, które powstają w pewnych przypadkach w wyższych temperaturach i w obecności obojętnych cieczy i czasami po poprzednim wymyciu wodą lub roztworami soli są zobojętniane wprost albo w wodnym lub organicznym środowisku za pomocą związków zasadowo reagujących.

Garbowanie za pomocą tych produktów lub ich soli rozpuszczalnych w wodzie prowadzi się w kąpielach nastawionych na ogół na odczyn kwaśny odpowiadający wartości $p_H = 2,5$ do 4,5. Odczyn kąpeli ustala się najlepiej za pomocą zasad amoniaku lub zasad organicznych. Jako garbniki nadają się nie tylko produkty przemiany i ich zwykłe sole, lecz również ich związki zespolone z metalami jedno- lub wielowartościowymi, np. wapniem, magnezem, miedzią, niklem, manganem, glinem, żelazem lub chromem.

Garbowanie wstępne uskutecznia się za pomocą produktu przemiany według wynalazku, garbowanie zaś wykańczające — za pomocą garbników roślinnych, przy czym osiąga się szybkie przegarbowanie skóry. Można również stosować kolejność odwrotną. W tych przypadkach jednakże osiąga się skóry jaśniej wygarbowane zarówno przy użyciu środków roślinnych, jak i zawierających chrom i żelazo. Jeśli produkty przemiany nie zawierają jeszcze związków zespolonych metali wielowartościowych, garbowanie może być połączone z postępowaniem odwapniającym, ponieważ garbniki mogą rozpuszczać resztę wapna skóry surowej. Gdy produkty przemiany zawierają tłuszczową składową o większej

cząsteczce, np. alkohol tłuszczowy z więcej niż dwunastoma atomami węgla w cząsteczce, to z garbowaniem wiąże się już pewne działanie natłuszczające tak, iż można nie stosować zwykłego natłuszczania skóry.

Przykład I. Z 250 części wagowych kwasu heksametafosforowego i 50 części wagowych krezolu otrzymuje się w temperaturze 100—110° rozpuszczalny w wodzie produkt reakcji, który w kąpeli garbarskiej o stężeniu jonów wodorowych, odpowiadającym $p_H = 2,5$ —3,5 i osiąganym przez dodawanie ługu sodowego lub sody do wodnego kwaśnego roztworu, stanowi garbnik zapewniający przy użyciu go w ilości 20—40% ciężaru skór otrzymywanie skór ciętych w białym kolorze.

Przykład II. Produkt przemiany 280 części wagowych alkoholu oleinowego i 500 części wagowych bezwodnego kwasu heksametafosforowego, przy użyciu go w stosunku 30% do ciężaru skóry przy $p_H = 4,5$, w zastosowaniu do skór ciętych lub owczych daje białą skórę, którą po przepłukaniu i bez natłuszczania suszy się i otrzymuje glansowaną skórę na rękawiczki (tak zwane glacé).

Przykład III. Skóry owcze garbuje się wstępnie za pomocą 5% produktu przemiany 240 części wagowych oleju rycynowego i 400 części wagowych bezwodnego kwasu heksametafosforowego przy stężeniu jonów odpowiadającym $p_H = 4,5$, a następnie garbuje ekstraktem roślinnym lub garbnikiem sztucznym, np. pochodną benzydyny, przy czym to garbowanie dodatkowe może być przeprowadzane szybciej niż zwykle bez obawy powstawania groszkowatych miejsc na skórze.

Przykład IV. Chromową skórę wołową wałkuje się przez kilka godzin z 7,5% produktu przemiany kwasu oktometafosforowego i rezorcyny przy stężeniu jonów wodorowych odpowiadającym $p_H = 2$ do 2,5, następnie skórę zobojętnia się, natłuszcza

i wyprawia na skórę przeznaczoną do wyrobów sportowych. Jest ona znacznie jaśniejsza, niż bez tego dodatkowego garbowania.

Przykład V. Surowe skóry kozłowe garbuje się powoli stosując 15% produktu przemiany otrzymanego z jednakowych ilości wagowych krochmalu ziemniaczanego i kwaśnej mieszaniny stopionej kwasu heksametafosforowego i heksametasodowego fosforanu ($NaPO_3$)₆ przez zarobienie składowych w stanie dobrze sproszkowanym i zwilżenie alkoholem oraz 5% sodowego szkła wodnego o stężeniu 30° Bé. Produkt, uprzednio rozpuszczony, nastawiono na $p_H = 3,5$. Następnie chromuje się, zobojetnia i natłuszcza, dzięki czemu osiąga się dobrą skórę wierzchnią na obuwie.

Przykład VI. Z 10 części wagowych produktu reakcji krezolu, opisanego w przykładzie I, i 3,1 części wagowych $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ powstaje przy mieszaniu wodnych roztworów bezbarwny w roztworze wodnym zespolony związek żelaza, który, rozcieńczony w 100 częściach wody, służy do wygarbowania 50 części wagowych skóry cielęcej. Otrzymuje się białą skórę cielęcą. Zamiast chlorku żelaza można zastosować 5,4 części wagowych ałunu potasowo-glinowego lub 5,7 części wagowych ałunu chromowego. Produkt reakcji krezolu może być zastąpiony produktem przemiany spolimeryzowanego kwasu metafosforowego z chlo-

rofenolem, amidofenolem, nitrofenolem, chlorogłucyną lub kwasem salicylowym.

Przykład VII. Skórki kozłe obrabia się w wirującej kąpieli, składającej się z 8% produktu przemiany kwasu dodekametafosforowego z cukrem gronowym w postaci soli potasowej, nastawionej na $p_H = 3,5$, z 8% żółtka jaj, 10% mąki, 3% soli i 4,0% wody, licząc na wagę obrabianej skóry. Po wysuszeniu nie rozciąga się skór, przy czym otrzymuje się skóry glansowane. Mogą one posiadać wzory, a przez dodatkowe chromowanie mogą otrzymać właściwości skóry, nadającej się do prania i służącej do wyrobu rękawiczek.

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

Sposób garbowania skór i futer za pomocą spolimeryzowanych kwasów metafosforowych według patentu nr 26148, znamieny tym, że jako środki garbujące stosuje się produkty przemiany spolimeryzowanych kwasów metafosforowych lub zawierających je mieszanin ze związkami zawierającymi grupy wodorotlenowe albo ich rozpuszczalne sole z metalami jedno lub wielowartościowymi, amoniakiem lub zasadami organicznymi, same albo w połączeniu z innym garbnikiem.

C h e m i s c h e F a b r i k

J o h . A . B e n c k i s e r G . m . b . H .

Zastępca: inż. F. Winnicki
rzecznik patentowy