



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.V.1965 (P 108 687)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.IV.1971

Kl. 28 a, 6

MKP C 14 c, 3/18

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Froelich, Jan Kraft

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania garbnika syntetycznego do garbowania skór z marszczonym licem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania garbnika syntetycznego do garbowania skór z marszczonym licem.

Wiadomo, że efekt marszczenia skór uzyskuje się podczas stosowania niektórych garbników roślinnych. Ostatnio zamiast garbników roślinnych używa się w procesie marszczenia skór specjalnych garbników syntetycznych, które z uwagi na swoje własności garbujące zapewniają oprócz efektu odpowiedniego uziarnienia lica, również pewne cechy dodatkowe związane z ogólnymi własnościami skóry jak miękkość, pełność, jasna barwa itp. Spośród garbników syntetycznych tylko nieliczne mogły znaleźć zastosowanie do marszczenia skór.

Z opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1150488 i odpowiadających mu opisom austriackiego nr 209473 i francuskiego nr 1129091 znany jest sposób marszczenia skór przy użyciu garbnika otrzymanego na drodze dwustopniowej kondensacji 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu z formaldehydem w środowisku alkalicznym, a następnej kondensacji żywicy bogatej w grupy metylowe z kwasami naftalenosulfonowymi, przy czym garbnik ten jest użyty całkowicie lub w przeważającej części w formie wolnych kwasów sulfonowych. Garbnik otrzymuje się przy ilości sulfonu około 0,9 mola w stosunku do kwasów naftalenosulfonowych i bardzo niskim stopniu kondensacji wynoszącym 0,44 mola formaldehydu w stosunku do sumy moli sulfonu i kwasów naftalenosulfonowych. Ze względu na niskocząsteczkowy charakter żywicy, jej silny efekt garbujący wywołujący zmarszczenie lica skóry jest wywo-

2

lany zastosowaniem garbnika w formie wolnych kwasów sulfonowych.

Opisany sposób otrzymywania garbnika syntetycznego do marszczenia skór posiada niedogodności w postaci konieczności stosowania zwiększonej aparatury produkcyjnej ze względu na wytwarzanie produktu pośredniego w postaci żywicy rezolowej, oraz konieczności stosowania bardzo czystego sulfonu dla prawidłowego przebiegu kondensacji rezoli a przede wszystkim ze względu na własności technologiczne otrzymanego garbnika. Przestrzenna budowa żywicy otrzymanych przez kondensację fenoli z formaldehydem w środowisku alkalicznym ogranicza ich zastosowanie tylko do niektórych asortymentów skór, o odpowiednio luźnej strukturze tkanki skórnej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania garbnika syntetycznego do marszczenia skór przez jednostopniową kondensację formaldehydową kwasów naftalenosulfonowych z 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonem, przy czym kondensację prowadzi się w środowisku kwasu posulfonacyjnego.

Jednym z najważniejszych czynników otrzymywania garbnika do marszczenia skór sposobem według wynalazku jest zastosowanie do syntezy dużych ilości sulfonu w stosunku do kwasów sulfonowych przy czym nie jest konieczna duża czystość sulfonu fenolowego. Kondensacja ta przeprowadzona przy dużym udziale moliowym sulfonu co najmniej 0,7 mola sulfonu na 1 mol kwasów sulfonowych, nie więcej jednak, niż 1,2 mola sulfonu na 1 mol kwasów, oraz ilości formaldehydu wy-

noszącej 0,5—0,7 mola formaldehydu w stosunku do sumy liczby moli sulfonu i kwasów naftalenosulfonowych, pozwala uzyskać produkt zawierający cząsteczki garbnika o budowie łańcuchowej, a nie przestrzennej. Końcowe zobojętnienie garbnika otrzymanego według wynalazku i zakwaszanie kwasem mlekowym ma na celu standaryzację produktu odpowiednią dla późniejszego dogarbowania skór solami chromu, nie mającą zasadniczego wpływu na efekt marszczenia skór.

Łańcuchowa budowa cząsteczki garbnika powoduje odmienne własności garbujące, a przede wszystkim decyduje o szybkości i sposobie wnikania garbnika w głąb tkanki skórnej, co decyduje o równomierności i głębokości uziarnienia zmarszczonej skóry. Dzięki temu uzyskano korzystniejsze zmarszczenie skór polegające na równomiernym na całej powierzchni skóry i bardzo głęboko wyprofilowanym uziarnieniu, podnoszącym efekt estetyczny skóry i możliwość lepszego wykorzystania powierzchni skóry przy wycinaniu elementów skórzanych obuwia lub galanterii. Właściwości garbnika o budowie łańcuchowej umożliwiają marszczenie skór nie tylko bydłych, cielęcych i kozich, lecz również skór świńskich, których z uwagi na specyficzną ścisłą budowę warstwy licowej nie zalecano marszczyć przy użyciu syntanów o budowie przestrzennej, otrzymywanych w środowisku alkalicznym.

Przykład: 100 części wagowych naftalenu stapia się i następnie dodaje przy energicznym mieszaniu 106 części wagowych monohydratu kwasu siarkowego. Po

3-godzinnym ogrzewaniu mieszaniny w temperaturze 140—160°C dodaje się 175 części wagowych 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu. Mieszaninę kwasów naftalenosulfonowych i sulfonu po dobrym wymieszaniu rozcieńcza się 80 częściami wody i studzi do temperatury 80—100°C, a następnie dodaje stopniowo w ciągu 2—3 godzin 86 części wagowych formaliny 30%. Po dodaniu całej ilości formaliny ogrzewa się w ciągu 2—3 godzin w temperaturze 80—100°C. Produkt kondensacji rozcieńcza się 83 częściami wagowymi wody, zobojętnia 85 częściami wagowymi 25% amoniaku i zakwasza 25 częściami wagowymi kwasu mlekowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania garbnika syntetycznego do garbowania skór z marszczonym licem przez kondensację 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu z formaldehydem i kwasami naftalenosulfonowymi, **znamienny tym**, że garbnik otrzymuje się przez jednostopniową kondensację formaldehydową 4,4'-dihydroksydwufenylosulfonu z kwasami naftalenosulfonowymi, przeprowadzoną w środowisku kwasu posulfonacyjnego, przy czym średni udział molowy sulfonu wynosi od 0,7 mola do 1,2 mola na 1 mol kwasów naftalenosulfonowych, a ilość wprowadzonego formaldehydu od 0,5 do 0,7 mola w stosunku do sumy liczby moli sulfonu i kwasów naftalenosulfonowych.