

URZĄD PATENTOWY

w WARSZAWIE C14C3/10

OPIIS PATENTOWY

Nr 31966

Kl. 28 a, 13

Studiengesellschaft der Deutschen Lederindustrie,
Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Drezno

Sposób obróbki materiałów zawierających garbniki

Zgłoszono 22 lutego 1941
Udzielono 29 czerwca 1943
Pierwszeństwo: 1 marca 1940 (Niemcy)

Wynalazek niniejszy jest oparty na stwierdzeniu, że w materiałach zawierających garbniki, zwłaszcza w korach, oprócz garbników rozpuszczalnych w wodzie znajdują się znaczne ilości garbników nierozpuszczalnych w wodzie. Garbniki te można otrzymać w postaci rozpuszczalnej w wodzie przez ługowanie za pomocą organicznych rozpuszczalników albo przez ługowanie wodą z dodatkiem siarczynów, jednakże powyższe sposoby są kosztowne, oddziałują ujemnie na jakość garbników, a ponadto nie nadają się w przypadkach, w których materiały garbujące stosuje się bezpośrednio do garbowania jako takie, co zachodzi w większości przypadków.

Obecnie stwierdzono, iż znaczna ilość

nierozpuszczalnego w wodzie garbnika, zawartego w suszonych środkach garbujących, zwłaszcza korach, nie znajduje się pierwotnie w roślinie, lecz tworzy się wskutek procesów wtórnych. Dotyczy to zwłaszcza kor stosowanych powszechnie w garbarstwie. W korze sosnowej lub modrzewiowej natomiast znajduje się znaczna część garbników w postaci nierozpuszczalnej w wodzie. Przemiana garbników rozpuszczalnych na produkty kondensacji nierozpuszczalne w wodzie następuje wskutek działania enzymów, zwłaszcza oksydaz, stwierdzono bowiem, iż przemiana ta zasadniczo następuje tylko w obecności powietrza. Powyższemu oddziaływaniu ulegają materiały o stosunkowo dużej powierzchni, jak np. liście, kory oblinia-

łe oraz kory obliniałe i rozdrobnione. Prócz zmniejszenia zawartości garbników rozpuszczalnych enzymy działają na zabarwienie środków garbujących, przez co otrzymuje się ciemne wyciągi. Obecnie stwierdzono, iż tworzenie się garbników nierozpuszczalnych wskutek działania enzymów, jak również tworzenie się ciemno zabarwionych produktów utlenienia następuje w dużej mierze bezpośrednio po otrzymaniu środków garbujących przed suszeniem albo podczas suszenia, ponieważ w tym okresie środki garbujące zawierają wilgoć konieczną do czynności enzymatycznej. Powoduje to znaczne straty garbników rozpuszczalnych w wodzie oraz pogorszenie ich jakości, zanim materiały poddane zostaną suszeniu i dalszej przeróbce, to znaczy ługowaniu, albo zostaną użyte jako ściółka garbarska.

Zwłaszcza silnie występują wady powyższe przy użyciu kor sosnowych, świerkowych, dębowych i wierzbowych, oraz liści niektórych odmian sumach, a zatem środków garbujących, które na ogół nie poddaje się szybkiemu suszeniu na drodze sztucznej, lecz które schną na powietrzu, co w niekorzystnych warunkach klimatycznych trwa często dość długo. Tem się też tłumaczy, iż kora strugana ze świerka, którą zbiera się poza okresem puszczania soków, to znaczy jesienią albo zimą, a która w specjalnie niekorzystnych warunkach klimatycznych dłuższy czas leży w lesie w stanie wilgotnym, daje w praktyce tak mało garbników rozpuszczalnych w wodzie — w praktyce liczy się przy przeróbce struganej kory świerkowej na wydajność 5—8% środków garbujących — wskutek czego nie przerabiano tego materiału otrzymywanego w dużych ilościach.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest unieszkodliwienie enzymów zmieniających garbniki, i to możliwie najwcześniej. Najlepiej skutecznia się to bezpośrednio albo w kilka dni po otrzymaniu środków garbujących, a w przypadku suszenia materia-

łów — przed suszeniem albo równocześnie z suszeniem. Osiąga się to przez ogrzewanie do temperatur wystarczających do szybkiego unieszkodliwienia enzymów, np. do temperatury powyżej 70°, albo przez traktowanie parą lub truciznami, jak kwasem siarkowym, siarkowodorek itd. Tak traktowane materiały można ewentualnie ponadto suszyć i w tym stanie przechowywać latami bez zmiany zawartości garbnika. Można je również dłuższy czas przechowywać w stanie wilgotnym lub półwilgotnym, zanim podda się je suszeniu lub ługowaniu bez istotnego ubytku rozpuszczalnych w wodzie garbników.

Prawdziwość wywodów powyższych wynika z doświadczenia następującego.

Świeża strugana kora świerkowa bezpośrednio po otrzymaniu wykazała przy wyczerpującym ługowaniu za pomocą wody 17,4% rozpuszczalnego w wodzie garbnika. Bezpośrednio po otrzymaniu korę traktowano przez krótki czas parą wodną i stwierdzono 18,8% garbników rozpuszczalnych. Następnie próbkę traktowaną parą wodną i próbkę nietraktowaną przechowywano w sposób taki, aby wilgoć mogła ubywać tylko powoli, to znaczy w warunkach, jakie odpowiadają warunkom pozostawiania w lesie w niekorzystnych warunkach atmosferycznych. Po 10 dniach zbadano obie próbki. Obie próbki w tych warunkach były zaatakowane silnie przez pleśniaki. Nietraktowana parą wodną próbka pociemniała, natomiast traktowana próbka zachowała jasną barwę pierwotną. Zawartość rozpuszczalnych w wodzie garbników obniżyła się w próbce nietraktowanej do 11,7%, podczas gdy w próbce traktowanej wynosiła 18,8%. Przy ługowaniu z próbki traktowanej parą wodną otrzymano wyciąg znacznie jaśniejszy niż z próbki nietraktowanej. Jak z tego wynika, dzięki sposobowi według wynalazku można zwiększyć ilość otrzymywanych garbników stosując materiały dotychczas używane, a ponadto można eksploatować

wać materiały, których dotychczas nie opłacało się eksploatować.

Więc np. dzięki wynalazkowi niniejszemu rozwiązane zostało zagadnienie stosowania do wyrobu garbników struganej kory świerkowej w dużych ilościach. Surowce traktowane w myśl wynalazku można poddać ługowaniu znanym sposobem ewentualnie przy użyciu siarczynów. Ługowanie przebiega bardzo łatwo i otrzymuje się w wyniku jasny środek garbujący. Zwłaszcza materiały o dużej zawartości kory po traktowaniu parą wodną korzystnie jest poddać ługowaniu siarczynowemu.

Rozumie się, że unieszkodliwianie enzymów zawartych w środkach garbujących skutecznia się również w trakcie ługowania, o ile stosuje się odpowiednio wysokie temperatury. Powyższego postępowania nie można jednak identyfikować ze sposobem według wynalazku, ponieważ w tym przypadku unieszkodliwienie enzymów następuje za późno, to znaczy w okresie, gdy przemiana na nierozpuszczalne garbniki już przebiegła, tak iż dalsze działanie enzymów nie ma żadnego znaczenia.

Przykład I. Korę świerkową bezpośrednio po otrzymaniu jej traktuje się w ciągu 1 godziny parą wodną o ciśnieniu atmosferycznym i następnie suszy znanym sposobem na powietrzu. Tak traktowana kora przy wyczerpującym ługowaniu wodą daje 19,6% rozpuszczalnych w wodzie garbników, podczas gdy ta sama kora, lecz nie traktowana parą wodną, daje 12,5% garbnika. Garbnik otrzymany z kory potraktowanej parą ma znacznie jaśniejszą barwę od garbnika otrzymanego z kory nie traktowanej i daje skóry odpowiednio jaśniejsze.

Przykład II. Korę sosnową traktuje się jak w przykładzie I. Wydajność pod względem nierozpuszczalnych w wodzie garbników wynosi przy obróbce kory traktowanej parą wodną 12,1%, a kory nietraktowanej — 6,8%. Garbnik otrzymany z kory

traktowanej jest znacznie jaśniejszy niż garbnik z kory nietraktowanej.

Przykład III. Liście *Rhus typhina* bezpośrednio po zbiorze ogrzewa się w ciągu pół godziny do 100°C. Suszone liście wykazują lepszą wydajność niż liście nie ogrzewane, lecz suszone w temperaturze pokojowej. Traktowane liście nawet po dłuższym przechowywaniu dają wyciągi znacznie jaśniejsze i piękniej garbujące niż liście suszone w temperaturze zwykłej.

Przykład IV. Starą korę z dolnej części pnia około 70-letniej sosny traktuje się jak w przykładzie I. Próbkę traktowaną oraz próbkę nietraktowaną poddaje się ługowaniu wodą oraz ługowaniu siarczynowemu.

Otrzymano przy tym wydajności następujące:

	Zawartość garbnika w korze	
	nietraktowanej	traktowanej
przy ługowaniu siarczynami	6,0%	9,3%
przy ługowaniu siarczynami	6,0%	9,3%

Przykład V. Świeżo zebraną korę świerkową (obliniałą albo struganą) umieszcza się w zamkniętej komorze stosowanej do suszenia drzewa, wprowadza parę wodną pod ciśnieniem 0,5 atm. i traktuje korę parą w ciągu 1/4 godziny. Następnie przerywa się dopływ pary i korę suszy strumieniem ogrzanego suchego powietrza. Tak traktowana kora może leżeć dowolnie długo bez istotnego ubytku rozpuszczalnego w wodzie garbnika.

Przykład VI. Zwykłą korę świerkową albo dębową, którą w stanie niezupełnie wysuszonym dostarczono do zakładów ekstrakcyjnych albo garbarskich, przed magazynowaniem lub dalszą przeróbką ogrzewa się w ciągu 1 godziny do 100—110°C. Tak traktowana kora zachowuje niezmienną właściwość oraz zawartość garbnika, nawet wówczas, gdy przy magazynowaniu pochłonie wilgoć, podczas gdy kora nietraktowana traci znacznie na zawartości garbnika w ciągu kilku miesięcy.

Przykład VII. Świeżą struganą korę świerkową, zbieraną w jesieni lub zimą, traktuje się parą wodną o prężności 0,5 atm i następnie bez suszenia traktuje w celu uniknięcia tworzenia się pleśni znany sposóbem środkami dezynfekcyjnymi, np. zraszając roztworem chlorokrezolu. Tak otrzymaną korę można składać na mokro i przechowywać do okresu suszy i następnie suszyć na powietrzu. O ile środek dezynfekcyjny jest lotny z parą wodną, można go stosować przy traktowaniu parą bezpośrednio z parą wodną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki materiałów, zawierających garbniki, w postaci liści, owoców i kory, przed magazynowaniem, dalszą przeróbką, a zwłaszcza przed suszeniem ich, znamieny tym, że przeprowadza się

zniszczenie enzymów, zmieniających garbniki, zwłaszcza enzymów utleniających.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że enzymy niszczy się przez ogrzewanie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że enzymy niszczy się przez działanie pary wodnej.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że enzymy niszczy się przez traktowanie truciznami.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że traktowane materiały poddaje się ługowaniu siarczynowemu.

Studiengesellschaft
der Deutschen Lederindustrie,
Gesellschaft mit beschränk-
ter Haftung

Zastępca: inż. St. Głowacki
rzecznik patentowy