



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37979

Klemens Gdaniec

Gniezno, Polska

Kl. 22¹, 322¹, 1/04

C 09h, 1/04

Sposób wytwarzania kleju

Udzielono patentu z mocą od dnia 10 maja 1954 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kleju z odpadów skór, nawet spleśniałych, które były garbowane, zwłaszcza garbnikami organicznymi. Kleje otrzymane z takiego surowca zwane są pospolicie „klejem dębowym” w odróżnieniu od klejów skórnych otrzymywanych ze skór i odpadów skór surowych, które nie przechodziły jeszcze procesów garbowania.

„Klej dębowy” produkowano dotychczas w ten sposób, że odpady skór garbowanych, traktowano bardzo słabym roztworem wodorotlenku sodowego w normalnej temperaturze w ciągu prawie 100 godzin, zmieniając w tym czasie czterokrotnie roztwór wodorotlenku sodowego. Działanie wodorotlenku sodowego miało spowodować odgarbowanie skóry. Następnie w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu płukano te skóry wodą, z kolei płukano rozcieńczonym kwasem siarkowym a następnie znowu wodą. Płukanie miało na celu usunięcie pochłoniętego przez skóry wodorotlenku sodowego, a działanie kwasu siarkowego zobojętnienie resztek wodorotlenku sodowego, przy czym ponowne płukanie wodą stosowano w celu usunięcia nadmiaru kwasu siarkowego i powstałego siarczanu

sodu. W ten sposób przygotowane odpady skór przenoszono do kotłów warzelnych, przy czym dalszy proces otrzymywania „kleju dębowego” był taki sam jak kleju skórznego.

Doświadczalnie stwierdzono jednak, że działaniem wodorotlenku sodowego lub jakiegokolwiek innego wodorotlenku jak też innych związków alkalicznych nie następuje żadne odgarbowanie skór garbowanych garbnikiem organicznym, przy czym na skutek działania środków alkalicznych zaatakowana zostaje skóra i powstają przez to, zwłaszcza na skutek działania związków alkalicznych sodu i potasu, substancje rozpuszczalne w wodzie, które w dalszym procesie otrzymywania kleju dębowego wydzielają się i powodują zanieczyszczenie aparatury i zatykanie przewodów. Środki alkaliczne powodują również to, że otrzymuje się klej czarny. Działanie środków alkalicznych nie powoduje zatem odgarbowania skór garbowanych garbnikiem organicznym tak, że ich stosowanie jest zupełnie bezcelowe. Klej ze skór garbowanych garbnikiem organicznym otrzymywano tylko dlatego, że mimo długotrwałości procesu garbowania nie wszystkie proteiny zostają nasyczone garbni-

klem, i z tej właśnie nienasyconej części otrzymywano klej.

Stwierdzono, że ze skór garbowanych i ich odpadów otrzymuje się doskonały klej jakościowo dorównujący klejowi skórnemu z surowca nie garbowanego, gdy pomija się zupełnie traktowanie środkami alkalicznymi wypłukując jedynie skóry, najlepiej w stanie rozdrobnionym na małe skrawki, z nadmiaru garbnika wodą. Garbniki dają z klejem (żelatyną) powstającym w czasie gotowania nierozpuszczalne osady. Płukanie odpadów skór może się odbywać w ten sposób, że wodę się często zmienia, najlepiej przez umieszczenie surowca w zbiornikach o ciągłym przepływie wody. Dowodem dostatecznego wypłukania jest zbadanie cieczy płuczacej solami żelazowymi na obecność garbników. Gdy reakcja ta jest dostatecznie słaba, płukanie można przerwać. Dłuższe płukanie zupełnie nie szkodzi. Przy ciągłym przepływie wody płukanie można uważać za skończone po około czterech dobach.

Tak traktowane odpady skór umieszcza się następnie w czystych kotłach warzelnych i zalewa tylko taką ilością gorącej wody, by skóry były nią przykryte, po czym można ogrzewać bezpośrednio parą. Można także zalać surowiec zimną wodą, ale odpowiednio mniejszą ilością tak, aby po skondensowaniu się pary, skóry były przykryte. Ogrzewanie odbywa się w temperaturze około 75–90°C i trwa tak długo, aż otrzyma się odpowiednio silną reakcję z taniną. Trwa to około 16 godzin.

Reakcję z taniną przeprowadza się w ten sposób, że próbkę wywaru zadaje się szczyptą tlenku cynku, krótko się ogrzewa i następnie zadaje się rozcieńczonym kwasem siarkowym po kropli tak długo, aż zmętnienie przestanie się zwiększać. Próbkę przesącza się i przesącz zadaje się roztworem taniny. Z ilości wytrąconego osadu wnioskuje się czy ogrzewanie należy przerwać. Skóry w kotle warzelnym rozpływają się po pewnym czasie, tworząc półciekłą zwartą masę. Aby zwiększyć powierzchnię styku ciekłej masy z wodą wskazane jest często mieszać ją.

Dalszą cechą sposobu według wynalazku jest stosowanie podczas procesu warzenia surowca dodatku wodorotlenków lub tlenków pierwiastków drugiej grupy i podgrupy układu okresowego pierwiastków, np. wodorotlenku wapnia (wody wapiennej), wodorotlenku magnezu itd., lub ich mieszaniny, co zapobiega rozplwaniu się skór i prowadzi do uzyskania szczególnie jasnych wywarów i dobrych gatunków klejów, czego w żaden sposób nie da się uzyskać przy użyciu wodorotlenków alkaliów. Zamiast wodorotlenku wapnia lub magnezu można też stosować wodorotlenek cynku,

przez co uzyskuje się wywary o szczególnej jakości pod względem jasności. Dodatek tlenku cynku stosuje się najlepiej w ilości około 2–5% w stosunku do pierwotnej wagi surowca.

Według wynalazku jedną partię surowca można warzyć kilkakrotnie. Gdy reakcja z taniną jest dostatecznie silna, wywar oddziela się a pozostałość stałą zalewa się znów gorącą wodą i dalej traktuje jak poprzednio z tym, że można stosować wyższą temperaturę ogrzewania. Ilość wody nie może być zbyt duża. Zawartość kotła powinna być tylko dostatecznie nią przykryta. Następne ogrzewanie kończy się, gdy reakcja z taniną jest dostatecznie silna. Następuje to po 5–6 godzinach. Ilość wywarów jest zależna od tego, jak długo otrzymuje się dostatecznie silną reakcję z taniną. Przy trzecim wywarze zawartość kotła można zagotować. Zalewanie wodą wapienną drugiego i następnych wywarów w celu uniknięcia rozplwiania się skór jest już niepotrzebne. Jeśli stosowało się inne wodorotlenki ziem alkalicznych lub tlenek cynku, dodatek ich jest również niepotrzebny przy dalszych warzeniach.

Po ukończeniu warzenia danej porcji surowca, można każdy wywar osobno lub kilka wywarów razem połączonych, traktować taką ilością rozcieńczonego kwasu, np. siarkowego, aż próbka zadana kroplą kwasu siarkowego nie wykaże dalszego zmętnienia. Wydziela się przy tym substancja żywicowata. Część jej powstaje w wywarze w postaci zawiesiny. Wywar pozostawia się do odstania, przy czym przy stygnięciu wydziela się dalszą część substancji żywicowatej. Gdyby się zdarzyło, że użyto nadmiaru kwasu, dodać należy węglanu wapnia, wymieszać i pozostawić wywar do odstania.

Lepszy skutek przy oczyszczaniu wywarów uzyskuje się, gdy wywar gotuje się przez 10 minut z dodatkiem około 0,2–0,4% tlenku cynku w stosunku do ilości wywaru, a następnie zadaje się kwasem w celu wydzielenia substancji żywicowatej. Można też postąpić odwrotnie. Najpierw traktować kwasem a potem gotować z tlenkiem cynku. Jak poprzednio wywar pozostawia się do odstania.

Najlepsze wyniki otrzymuje się, gdy do odpadów skór podczas warzenia dodaje się 2–5% tlenku cynku. Oczyszczanie wywarów odbywa się przez działanie kwasem, np. siarkowym, jak w poprzednich przypadkach. Ponowne dodawanie tlenku cynku do oczyszczenia wywaru nie jest konieczne.

Dalszy proces otrzymywania „kleju dębowego” nie różni się od sposobu otrzymywania zwykłego kleju skórnego. Zagęszczanie wywarów i suszenie

jest takie same. Przed zagęszczaniem wywarów można je ewentualnie bielić środkami redukującymi, np. siarczynem sodowym.

Sposób wytwarzania kleju według wynalazku wyjaśniają najlepiej niżej przytoczone przykłady.

Przykład I. 1000 kg odpadów skór, garbowanych garbnikiem organicznym, umieszcza się w zbiorniku zaopatrzonym z jednej strony w dopływ, a z drugiej strony w odpływ wody. Dopływ i (lub) odpływ wody winny być tak regulowane, żeby odpady skór były stale całkowicie pokryte wodą. Odpady wymywa się przez 4 doby wodą o temperaturze normalnej. Po tym czasie wodę odpuszcza się całkowicie i odpady skór przenosi się do kotła warzelnego, zalewa taką ilością gorącej wody, ażeby skóry były przykryte i ogrzewa się bezpośrednio parą o temperaturze 75–90° C tak długo, aż otrzyma się dostatecznie silną reakcję wywaru z taniną na żelatynę (klej). Trwa to około 16 godzin. W czasie ogrzewania należy zawartość kotła często mieszać. Wywar odprowadza się do innego zbiornika, a pozostałość w kotle warzelnym zalewa się znów taką ilością gorącej wody, albo odpowiednio mniejszą ilością zimnej wody, aby pozostałość była zupełnie przykryta i znowu ogrzewa w temperaturze 80–95° C, przez 5–6 godzin często mieszając. Uzyskany tak wywar odprowadza się znów do osobnego zbiornika lub łączy z poprzednim. Z pozostałością postępuje się jak poprzednio z tym, że temperaturę można podnieść do wrzenia. Ilość wywarów jest zależna od tego, jak długo otrzymuje się dostatecznie silną reakcję z taniną.

Wywary każdy osobno lub kilka razem połączonych zadaje się taką ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego, aż próbka wywaru zadana kroplą rozcieńczonego kwasu siarkowego nie wykaże dalszego zmętnienia. Wydziela się przy tym substancja żywicowata. Wywar pozostawia się do odstania i dalej postępuje się normalnie jak przy otrzymywaniu kleju skór nego. Przed doprowadzeniem do wyparki próżniowej wywar można bielić środkami redukującymi jak siarczynem sodowym, siarczkiem sodu itd.

Przykład II. Odpuszczony wywar lub wywary uzyskane według przykładu I zadaje się 0,3–0,4% tlenku cynku w stosunku do ilości wywaru i gotuje przez 10 minut. Potem dodaje się rozcieńczonego kwasu siarkowego w takiej ilości, aż próbka wywaru zadana kroplą kwasu siarkowego nie wykaże dalszego zmętnienia. Można też postępować odwrotnie. Przez dodatek tlenku cynku otrzymuje się klej jaśniejszy. Dalsze bielenie środkami redukującymi zwiększa jeszcze jasność kleju.

Przykład III. Wyplukiwania uskutecznia się jak w przykładzie I. Wyplukane odpady skór przenosi się następnie do kotła warzelnego i zalewa taką ilością wody wapiennej, że skóry zostają nią przykryte i ogrzewa potem bezpośrednio parą przez 3–4 godziny. Po tym czasie wywar odpuszcza się jako bezużyteczny i odpady skór zalewa się gorącą wodą i ogrzewa w temperaturze 75–90° C. Skóry w tym przypadku nie rozpływają się. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Przykład IV. 1000 kg odpadów skór płucze się jak w przykładzie I. Po wyplukaniu odpady zalewa się w kotle warzelnym gorącą wodą aż do przykrycia i dodaje 20–30 kg tlenku cynku. Ogrzewanie odbywa się jak w poprzednich przykładach. Tlenek cynku dodaje się tylko do pierwszego gotowania. Wywary ogrzewa się jak w poprzednich przykładach przy dodatku kwasu siarkowego. Dodatek tlenku cynku do wywarów jak w przykładzie II nie jest konieczny. W tym przypadku otrzymuje się klej najjaśniejszy.

Sposób według wynalazku przytoczony w opisanych przykładach można oczywiście przeprowadzić jeszcze w innych nieco odmianach technologicznych bez wykraczania poza ramy wynalazku. I

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kleju, zwłaszcza tak zwanego „kleju dębowego” ze skór garbowanych, szczególnie garbnikami organicznymi, lub odpadów tych skór, znamienny tym, że skóry te lub ich odpady, najlepiej w stanie rozdrobnionym na małe skrawki, płucze się samą wodą, najlepiej wodą przepływającą, aż do zaniku reakcji z solami żelazowymi, lub co najmniej do ustalenia się słabego oddziaływania na ten odczynnik, po czym oddzielone od cieczy płuczacej skrawki umieszcza się w kotle warzelnym, zalewa wodą i ogrzewa w temperaturze 75–90° C, najlepiej bezpośrednio parą wodną, aż do uzyskania najsilniejszej reakcji próbki wywaru z taniną, po czym odpuszczony wywar zadaje się kwasem siarkowym w takiej ilości, aż próbka roztworu nie wykaże dalszego zmętnienia po zadaniu kwasem siarkowym, następnie tak traktowany wywar oddziela się od wytrąconych osadów przez odstanie lub na przykład odutrowanie i ewentualnie wybiela, traktując dowolnymi środkami redukującymi, np. siarczynem sodu, siarczkiem sodu itd., po czym zagęszcza się wywar w znany sposób jak w przypadku otrzymywania kleju skór nego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że surowiec po spuszczeniu pierwszego wywaru, ponownie zalewa się wodą i ogrzewa w tempe-

raturze około 80 – 95° C, po czym tak uzyskany wywar traktuje dalej, po ewentualnym złączeniu z wywarem pierwszym, jak w zastrzeżeniu 1.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że pozostałość po drugim wywarze zalewa się ponownie wodą i ogrzewa w temperaturze wrzenia, po czym dalej postępuje się jak w zastrzeżeniu 1 i (lub) 2.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 – 3, znamienna tym, że surowiec wypłukany jak w zastrz. 1, zadaje się wodorotlenkiem lub

tlenkiem pierwiastka drugiej grupy i podgrupy układu okresowego pierwiastków, np. wodą wapienną, wodorotlenkiem magnezu lub tlenkiem cynku lub ich mieszaniną, po czym surowiec poddaje warzeniu i traktowaniu jak w zastrzeżeniu 1.

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1 – 3, znamienna tym, że sam wywar po traktowaniu jak w zastrzeżeniu 1 zadaje się tlenkiem cynku.

K l e m e n s G d a n i e c

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych