

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

127 342

Patent dodatkowy
do patentu ____

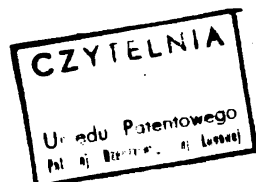
Zgłoszono: 1980 10 09 /P.227167/

Pierwszeństwo: ____

Zgłoszenie ogłoszono: 1982 04 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 04 30

Int. Cl.³ C09H 3/00



Twórcy wynalazku: Zygmunt Wirpsza, Marian Grądkowski

Uprawniony z patentu: Wyższa Szkoła Inżynierska im. Kazimierza
Pułaskiego, Radom /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ROZPUSZCZALNEGO KOLAGENU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnego kolagenu, zwłaszcza ze skór lub ich odpadów.

Kolagen jest polimerem usieciowanym i nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych /W. Lasek "Kolagen", WNT, Warszawa 1977/. Dotychczas znany sposób wytwarzania rozpuszczalnego kolagenu, zwanego popularnie klejem kostnym lub żelatyną, polega na roztwarzaniu odpadów skór w roztworach kwasów i zasad. Wydajność takiego procesu jest jednak mała, roztwarzanie przebiega w rozcieńczonych roztworach i trwa długo, powstaje przy tym znaczna ilość ścieków zanieczyszczających środowisko, a otrzymany produkt jest zanieczyszczony solami nieorganicznymi.

Znany jest również sposób roztwarzania kolagenu w roztworach moczniaka, jednak roztwarzanie, zwłaszcza kolagenu garbowanego, nie jest przy tym całkowite, trwa stosunkowo długo a otrzymany produkt zawiera znaczne ilości nie dającego się usunąć moczniaka i nadaje się jedynie do otrzymywania żywic moczniakowo-kolagenowo-formaldehydowych.

Istota wynalazku polega na tym, że nierozpuszczalny, surowy kolagen garbowany lub niegarbowany, przekształca się w produkt roztwarzalny w wodzie i niektórych rozpuszczalnikach organicznych przez działanie nań I- lub II-rzędowej aminy lub amin alifatycznych w temperaturze 273-473 K, korzystnie w temperaturze wrzenia aminy lub amin. Do roztwarzania kolagenu można również stosować roztwór lub roztwory wodne tych amin. W celu uzyskania rozpuszczalnego kolagenu, należy do roztwarzania 100 części wagowych suchej masy kolagenu użyć 5-100 części wagowych aminy lub amin alifatycznych. Po roztworzeniu kolagenu nadmiar aminy lub amin można oddzielić od uzyskanego rozpuszczalnego kolagenu, na przykład przez oddestylowanie.

Po roztworzeniu kolagenu a przed oddestylowaniem aminy może być celowe odsączenie lub odwirowanie nieroztworzonych zanieczyszczeń /na przykład piasek, trociny/ spotykanych w surowcach wyjściowych. Cały garbnik ze skóry garbowanej /na przykład sole chromu/

przechodzi do roztworu w postaci związanej. Jako aminy szczególnie przydatne stosuje się etylenodwuaminę, etanoluaminę i ich roztwory wodne, ewentualnie ich mieszaniny, gdyż w temperaturze wrzenia dostatecznie szybko roztworzą odpady skór i są na tyle lotne, że łatwo je potem oddestylować z roztworu.

Aby ułatwić usunięcie aminy lub amin z mieszaniny reakcyjnej i zapobiec rozkładowi rozpuszczalnego kolagenu podczas destylacji, do roztworu wprowadza się dodatkowy rozpuszczalnik, mieszający się lub nie z roztworzonym kolagenem, w ilości 10-200 części wagowych rozpuszczalnika na 100 części wagowych suchej masy kolagenu. Pożądane jest aby rozpuszczalnik, w którym rozpuszcza się kolagen potraktowany aminą, miał temperaturę wrzenia wyższą od temperatury wrzenia stosowanej aminy. Po oddestylowaniu aminy pozostaje roztwór kolagenu w rozpuszczalniku, na przykład w wodzie lub glikolu etylenowym. Jeżeli używany rozpuszczalnik organiczny z którym roztworzony kolagen się nie miesza, to po usunięciu aminy otrzymujemy zawiesinę kolagenu, w tym rozpuszczalniku. Z takiej niejednorodnej mieszaniny kolagen łatwo oddzielić, na przykład przez zdekantowanie, odsączenie lub odwirowanie.

Zasadniczą korzyścią wynikającą z zastosowania sposobu według wynalazku jest przekształcenie odpadowego nierozpuszczalnego i nietopliwego kolagenu o bardzo ograniczonych możliwościach wykorzystania /podobnie jak trociny/, sprawiającego znaczne kłopoty ekologiczne i zanieczyszczającego środowisko, w produkt topliwy i rozpuszczalny, który może być łatwo wykorzystany jako cenny organiczny surowiec chemiczny. Szczególnie korzystne jest przeprowadzenie w stan rozpuszczalny nie nadających się do innego celu odpadów skór, zwłaszcza garbowanych. Rozpuszczalny kolagen otrzymany według wynalazku może być stosowany do wyrobu farb klejowych, elastycznych produktów kolagenowych, wyrobów skóropodobnych oraz do napełniania luźnych skór naturalnych.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 100 części wagowych odpadów skór garbowanych w postaci strużyn chromowych o wilgotności 17%, zawartości chromu 6,7% i zawartości tłuszczu 0,6% ogrzewa się przez 15 minut w temperaturze 390 K ze 100 częściami wagowymi etylenodwuaminy, w atmosferze gazu obojętnego. Przez odsączenie otrzymanego roztworu na porowatym filtrze szklanym oddziela się nieroztworzone zanieczyszczenia /trociny, piasek/ w ilości około 3 g. Do otrzymanego w ten sposób klarownego roztworu dodaje się 170 części wagowych glikolu etylenowego. Z mieszaniny tej oddestylowuje się dwuaminę wraz z wodą. Otrzymuje się w ten sposób 250 g 33-procentowego roztworu rozpuszczalnego kolagenu w glikolu etylenowym.

Przykład II. 100 części wagowych ścinków garbowanej skóry chromowej o wilgotności 40%, zawartości chromu 7% i tłuszczu 0,5%, ogrzewa się przez 20 minut w temperaturze 395 K ze 100 częściami wagowymi 50-procentowego roztworu wodnego etylenodwuaminy. Do otrzymanego klarownego roztworu dodaje się 200 części wagowych chlorobenzenu. Z mieszaniny tej oddestylowuje się etylenodwuaminę pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 333-343 K, zwracając oddzieloną po skropleniu destylatu warstwę chlorobenzenu. Otrzymuje się 250 części wagowych zawiesiny kolagenu w chlorobenzenu, z której po odsączeniu i przemyciu eterem otrzymuje się 78 części wagowych rozpuszczalnego kolagenu o wilgotności 23%.

Przykład III. 100 części wagowych odpadów skóry wapnionej niegarbowanej o wilgotności 55% ogrzewa się przez 25 minut w temperaturze 373 K z 50 częściami wagowymi etanoluaminy i 50 częściami wagowymi wody. Otrzymuje się 150 części wagowych klarownego 30-procentowego roztworu kolagenu. Do roztworu dodaje się 150 części wagowych ksylenu i mieszając prowadzi destylację azeotropową z zwracaniem warstwy ksylenu rozwarstwowanego destylatu aż do odwodnienia roztworu. Otrzymuje się zawiesinę, z której po odsączeniu od ksylenu otrzymuje się 48 części wagowych zdegradowanego kolagenu rozpuszczalnego w wodzie.

Przykład IV. 100 g strużyn chromowych o wilgotności 40% ogrzewa się ze 100 g 10-procentowego roztworu wodnego etylenodwuaminy z chłodnicą zwrotną przez 4 godziny

w temperaturze wrzenia. Następnie odsącza się roztwór. Otrzymuje się 160 g 22-procentowego roztworu odbudowanego kolagenu w wodnym roztworze etylenodwuaminy oraz 40 g osadu zawierającego 20 g suchej pozostałości nieroztworzonych odpadów skóry garbowanej.

Przykład V. 100 g strużyn chromowych o wilgotności 60% ogrzewa się w temperaturze około 373 K z 8 g etylenodwuaminy. Gdy mieszanina stanie się płynna rozpoczyna się jej mieszanie. Mieszaninę miesza się przez 6 godzin w temperaturze 368-373 K. Otrzymany roztwór chłodzi się i odwirowuje od 2 g /w przeliczeniu na suchą masę/ pozostałego osadu. Z roztworu oddestylowuje się wodę z resztkami etylenodwuaminy, początkowo pod próżnią a później przez destylację azeotropową z toluenem w temperaturze 383 - 388 K. Po całkowitym odwodnieniu dekantuje się toluen. Otrzymuje się w ten sposób 46 g brązowego żywcowatego produktu, plastycznego w temperaturze powyżej 373 K a twardego w temperaturze pokojowej. Otrzymany produkt jest rozpuszczalny w wodzie i daje się rozdrabniać mechanicznie, na przykład na proszek.

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

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnego kolagenu, z n a m i e n n y t y m, że kolagen zwłaszcza w postaci skór lub ich odpadów roztwarza się w I- lub II-rzędowej aminie lub aminach alifatycznych ewentualnie w roztworze wodnym I- lub II-rzędowej aminy lub amin alifatycznych, korzystnie w etylenodwuaminie, etanoloaminie lub w ich roztworach wodnych, w temperaturze 273 - 473 K, korzystnie w temperaturze wrzenia mieszaniny, przy czym na 100 części wagowych suchej masy kolagenu bierze się 5-100 części wagowych I- lub II-rzędowej aminy lub amin alifatycznych ewentualnie roztworu wodnego I- lub II-rzędowej aminy lub amin alifatycznych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się rozpuszczalnik, w którym kolagen potraktowany aminą lub aminami jest rozpuszczalny, korzystnie rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia wyższej niż temperatura wrzenia stosowanej aminy lub amin, w ilości 10-200 części wagowych rozpuszczalnika na 100 części wagowych suchej masy kolagenu, po czym z mieszaniny reakcyjnej usuwa się wolną aminę lub aminy ewentualnie wraz z wodą, korzystnie przez oddestylowanie.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się rozpuszczalnik organiczny, w którym kolagen potraktowany aminą lub aminami jest nierozpuszczalny, w ilości 10-200 części wagowych rozpuszczalnika na 100 części wagowych suchej masy kolagenu, po czym aminę lub aminy ewentualnie wraz z wodą usuwa się, korzystnie przez oddestylowanie i z uzyskanej zawiesiny oddziela się kolagen znanyymi sposobami, korzystnie przez odsączenie lub odwirowanie.