



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Kl. 29b,1/10

Zgłoszono: 30.06.1972 (P. 156368)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

MKP D01c 3/00

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20. 12. 1975

**Twórca wynalazku: Michał Urban**

**Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Skórzanego;  
Łódź (Polska)**

### **Sposób otrzymywania rekonstruowanych włókien kolagenowych**

**1**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania rekonstruowanych włókien kolagenowych przy użyciu detergentów.

Surowcem zawierającym kolagen są odpady skór zwierzęcych niegarbowanych powstałe w operacjach technologicznych warsztatu mokrego w garbarniach, oraz inne skóry zwierzęce wapniane lub niewapniane i nie będące w stanie rozkładu biologicznego. Mogą być również użyte ścięta zwierzęce. Dotychczas znane są zasadniczo dwa sposoby otrzymywania włókien kolagenowych z roztworu lub dyspersji kolagenu.

Metoda przedzenia nici (włókien) z roztworu lub dyspersji kolagenu, polegająca na wyciskaniu pod ciśnieniem roztworzonego kolagenu przez otworki filier do kąpieli koagulującej będącej nasyconym roztworem wodnym soli nieorganicznych lub acetonem, gdzie zachodzi proces koagulacji i odwadniania uformowanych przez otworki filier nici o dowolnej długości.

Metoda przedzenia znana jest w literaturze, i tak np. sposób otrzymywania nici chirurgicznych (katgut) znany jest z opisu patentowego USA nr 3.114.593, gdzie kąpiel koagulującą stanowi aceton, w opisie patentowym USA nr 3.433.864 kąpiel koagulującą stanowi nasycony roztwór siarczanu amonowego lub octanu sodu. Znane są także i inne patenty charakteryzujące kąpiele koagulujące i tak np. w opisie patentowym francuskim nr 1.596.791 jako kąpiel koagulującą stosuje się stężone roztwo-

**2**

ry wodne takich soli jak chlorku sodu, siarczanu sodu, siarczanu amonu, w opisie patentowym radzieckim nr 170.143 włókno (nici) kolagenowe otrzymuje się z kąpieli koagulującej, w skład której wchodzi dwuchromian potasu i tiosiarczan sodu.

Metoda swobodnego wytrącania włókien kolagenowych z roztworzonego kolagenu znana z opisu patentowego francuskiego nr 1.335.132 polega na tym, że do roztworzonego kolagenu dodaje się stężony roztwór soli nieorganicznych takich jak: chlorek sodowy, siarczan amonowy, siarczan sodowy itp. lub roztwór kolagenu wlewa się do bezwodnego acetonu. W jednym i drugim przypadku wytrącają się włókna kolagenowe o długości kilku milimetrów.

W obu wymienionych metodach jako kąpiel koagulującą stosuje się stężone roztwory soli nieorganicznych bądź rozpuszczalniki organiczne, jak alkohole lub ketony (najczęściej aceton, który jest łatwopalny i szkodliwy dla zdrowia). Składniki tych kąpieli są drogie, ponieważ stosuje się duże stężenia soli nieorganicznych dochodzące do 450 g/l. Są także uciążliwe w produkcji włókien z tego względu, że trzeba je usunąć (wypłukać) z włókien (nici), na co potrzeba dużych ilości wody.

Celem niniejszego wynalazku jest wyeliminowanie dotychczas stosowanych nieekonomicznych składników kąpieli koagulujących w wymienionych patentach i zastąpienie ich kąpielą, w skład której wchodzi detergenty o bardzo małym stężeniu wy-

noszącym 3,2—10 g/l. Sposób według wynalazku polega na tym, że do roztworu lub dyspersji kolagenu dodaje się od 10 do 100 ml wodnego roztworu detergentu zawierającego od 3,2 do 10 g/l substancji anionowo-czynnej w zależności od stężenia roztworu kolagenu, przy czym najkorzystniej stosuje się detergenty anionowe takie jak: siarczane, alkohole tłuszczowe naturalne i syntetyczne np. siarczany alkoholu laurylowy, alkilobenzenosulfonian sodowy, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych (oleinowego i kokosowego) i polipeptydów.

Detergenty stanowiące mieszaninę estrów siarkowych alkoholi tłuszczowych i rozpuszczalników organicznych rozpuszczających się w wodzie oraz inne detergenty anionowe lub w mieszaninie z detergentami niejonowymi. W wyniku działania detergentu zachodzi proces formowania się struktur włóknistych (rekonstrukcja) w ciągu paru sekund.

Przykład 1. 4 kg odpadów skór niegarbowanych po dokładnym wymyciu zalewa się 7,2 l roztworu zawierającego 110 g NaOH/l i 142 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i pozostawia na 72 h w temperaturze nie przekraczającej 25°C. Po zdekantowaniu kąpieli solno-zasadowej odpady przemycia się 10 minut w bieżącej wodzie, następnie zalewa się 1 M roztworem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Po 4 h skórę neutralizuje się w 3%-owym roztworze kwasu borowego w czasie 24 h dwukrotnie zmieniając kąpiel. Zubożoną skórę płucze się w bieżącej wodzie i rozpuszcza w 1 M kwasie octowym. Po 48 h roztwór homogenizuje się i filtruje pod próżnią. Tak przygotowany roztwór eukolagenu o zawartości białka około 2,5% rozcieńcza się wodą tak, aby stężenie kolagenu wynosiło w roztworze około 0,6%, a wartość pH = 2,8.

Do zlewki o pojemności 10 litrów wlewa się rozcieńczony roztwór eukolagenu do 3/4 pojemności i przy ciągłym powolnym mieszaniu dodaje się cienkim strumieniem roztwór detergentów na przykład alkilobenzenosulfonianu sodowego lub estryfikowanych kwasem siarkowym alkoholi tłuszczowych. Po kilku sekundach wytrącają się długie około 100 mm agregaty białych włókien kolagenowych. Włókna te wyżyma się lub odwirowuje, następnie w zależności od potrzeby można je garbować, plastifikować, natłuszczać itp. Aby otrzymać włókna szczególnie miękkie o dużej zdolności sorpcji, można je suszyć metodą liofilizacji. Przy liofilizacji nie następuje wzajemne zbliżenie i sklepanie się włókien, ponieważ między nimi znajduje się sublimujący lód.

Przykład 2. Skórę (odpady) po długotrwałym wapieniu w 10%-owym mleczku wapiennym zawierającym 2% chlorku wapniowego płucze się w wodzie bieżącej najlepiej zimnej około 3 h, następnie odwapnia się w 5%-owym NaCl rozpuszczonym w 2%-owym kwasie octowym w czasie 4 h stosując współczynnik kąpielowy 10. Następnie odpady płucze się w bieżącej wodzie w celu usunięcia rozpuszczalnych soli wapnia i białek niekolagenowych. Odwodnioną i zneutralizowaną skórę miele się przy użyciu elektrowilka lub kutra stosowanego w przemyśle mięsnym. Zmieloną masę

kolagenową zalewa się 0,75 M roztworem kwasu octowego i pozostawia do spęcznienia na 12 h, po czym jeśli masa jest gęsta dodaje się wody i homogenizuje w szybkoobrotowym mieszalniku (5000 obr./minutę), przy intensywnym chłodzeniu mieszalnika zimną wodą z lodem.

Przefiltrowaną dyspersję fibryl kolagenowych wlewa się cienkim strumieniem do roztworu zawierającego kerylobenzenosulfonian sodu i oksyetylowany alkilofenol oraz 2% aldehydu mrówkowego lub glutarowego przy ciągłym mieszaniu. Prawie natychmiast wytrącają się długie pasma do 150 mm długości. Włókna te są już zagarbowane, można je suszyć i ewentualnie rozbijać w specjalnym mieszalniku szybkoobrotowym, aby otrzymać je w formie białego puchu.

Przykład 3. Ścięgna bydlęce po przemyciu w bieżącej wodzie i obróbce wstępnej w roztworze zasadowo-solnym, jak w przykładzie pierwszym, neutralizuje się 0,1 n w kwasie solnym (dwukrotna zmiana kąpeli) i przemycia w bieżącej wodzie. Zneutralizowane i przemycie ścięgna miele się przy użyciu elektrowilka i roztwarza w 1 M kwasie octowym lub w 10%-owym kwasie mlekowym.

Do homogenizowanego i rozcieńczonego do zawartości około 1% roztworu kolagenu mającego pH = 3,2 dodaje się przy ciągłym mieszaniu detergenty takie jak: sulfonowane alkohole tłuszczowe naturalne i syntetyczne, estry alkoholi tłuszczowych, detergenty na bazie amidów kwasów tłuszczowych naturalnych i syntetycznych lub produkty kondensacji tych kwasów z aminokwasami, monoestry alkoholi wielowodorotlenowych. Włókna otrzymuje się w sposób analogiczny, jak w przykładach wyżej wymienionych.

Przykład 4. Do roztworu eukolagenu o zawartości suchej masy białka około 0,8% dodaje się cienkim strumieniem rozcieńczony roztwór wodny 1:50 alkilobenzenosulfonianu sodowego o ogólnym wzorze  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$  (gdzie R—rodnik alkiowy  $\text{C}_{10}-\text{C}_{14}$ ) i aldehyd mrówkowy w ilości 5%. Otrzymuje się długie włókna, które po wysuszeniu rozwłóknią się w mieszalniku wyposażonym w dwa walce owinięte taśmą najeżoną stalowymi igłami. Walce obracają się w przeciwnych kierunkach z różną szybkością, przy czym ich wzajemne zbliżenie i obroty powinny być regulowane. W ten sposób uzyskuje się „rozczesane” pozbawione grudek długie miękkie włókna.

Przykład 5. Posiekaną lub zmieloną dwoiną bydlęcą przemycia się w zimnej wodzie w ciągu 4 h, następnie traktuje 0,5%-owym roztworem soli sodowej kwasu wersenowego w ciągu 7 h. Następnie usuwa się rozpuszczalne sole wapnia i białka niekolagenowe przez przemycanie wodą. Dalsze postępowanie, jak w przykładzie pierwszym. Włókna wytrąca się rozcieńczonymi detergentami w obecności aldehydu mrówkowego, glioksalu, lub kwasów ligninosulfonowych. Wytrącone włókna odsączają się pod próżnią podsuś w strumieniu powietrza w temperaturze 60°C i sprasowuje. W ten sposób otrzymuje się materiał utworzony z włókien ułożonych w spłot przestrzenny.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien rekonstruowanych z roztworzonego kolagenu lub dyspersji kolagenu i z kąpeli koagulacyjnej **znamienny tym**, że jako kąpiel koagulującą stosuje się rozcieńczone o stężeniu 3,2—10 g/l roztwory detergentów anio-

nowych lub w mieszaninie z detergentami niejonowymi w ilości 10—100 ml w zależności od stężenia roztworu kolagenowego.

2. Sposób według zastrzeżeń 1, **znamienny tym**, że dyspersję lub roztworzony kolagen uzyskuje się, odwapniając i neutralizując odpady skór niegarbowanych roztworem kwasu octowego o stężeniu 2% zawierającym 1—5% chlorku sodowego.