

URZĄD PATENTOWY

CM40 9/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 22538.

Kl. 28 a, 11.

Carl Freudenberg G. m. b. H.  
(Weinheim, Niemcy).

**Sposób otrzymywania z surowej skóry zwierzęcej materiału włóknistego w postaci trwałej, odpowiedniej do transportu.**

Zgłoszono 18 października 1934 r.

Udzielono 14 grudnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 14 sierpnia 1934 r. dla zastrz. 3, 5 i 6 (Niemcy).

Znane jest otrzymywanie za pomocą środków mechanicznych ze skóry zwierzęcej, a zwłaszcza skóry, która była traktowana środkami chemicznymi, np. mlekiem wapiennym, produktów, które zawierają włókna względnie wiązki włókien w postaci swobodnie ułożonej. Tego rodzaju produkty można przerabiać na skórę sztuczną i inne wyroby. Dalsza przeróbka tego rodzaju materiału włóknistego odbywała się dotychczas zwykle w połączeniu z otrzymywaniem takiego materiału.

Wynalazek niniejszy polega na przeprowadzaniu otrzymanego ze skóry zwierzęcej materiału włóknistego w postaci, nadającej się do suszenia, przechowywania i

transportu. Doświadczenia wykazały, że przy stosowaniu zwykłych sposobów suszenia takiego materiału, np. suszenia na powietrzu, przepuszczania przez materiał ogrzanego powietrza lub doprowadzania ciepła w inny sposób, nie można otrzymać produktów, nadających się do powyżej wspomnianych celów. Włókna podlegają bowiem w takich przypadkach mniej lub bardziej daleko idącym niepożądanym zmianom, np. odnośnie do kierunku ich ułożenia, co powoduje zrogowacenie włókien oraz niepożądane zlepianie się włókien ze sobą.

Skłonność materiału włóknistego do podlegania tym niepożądanym zmianom, a zwłaszcza do zlepiania się lub też do rogo-

wacenia, wydaje się przedewszystkiem być wynikiem właściwości koloidalnych ścianek włókien poszczególnych, z drugiej zaś strony jest rzeczą możliwą, że skłonność powyższa powstaje z tego powodu, że materiał włóknisty zawiera pewne ciała, które powodują zlepianie się względnie rogowacenie włókien.

Stwierdzono, że wspomniane trudności można usunąć i otrzymać wysmienite wyniki przez poddanie materiału włóknistego odwodnieniu zapomocą środków, zmieniających koloidalne właściwości ścianek włókien, dzięki czemu przy późniejszym suszeniu włókien, włókna te nie zlepiają się, ani też nie rogowacieją.

Można to osiągnąć np. przez odwadnianie substancji skóry poddanej obróbce zwykłej i przygotowanej do garbowania drogą chemiczną (przez wapnowanie), fizyczną lub nawet biologiczną, oraz przez obróbkę po rozdrobieniu mechanicznem otrzymanego materiału włóknistego zapomocą cieczy organicznych, mieszających się z wodą, np. alkoholu, acetonu i cieczy podobnych. Takie ciecze posiadają właściwość wydalania wody z materiału włóknistego i najwidoczniej równocześnie zmieniają koloidalne właściwości włókien tak, iż włókna te przy następnem suszeniu nie zlepiają się oraz ekstrahują ciała, zawarte we włóknach, powodujące zlepianie się i rogowacenie włókien. Jeżeli wodę względnie ciecz wodnistą, zawartą w materiale włóknistym, wydali się zapomocą rozpuszczalników organicznych wymienionego wyżej rodzaju w znacznym stopniu lub, praktycznie biorąc, całkowicie i następnie usunie się pochłonięte przez włókna ciecze organiczne, to otrzymuje się tworzywo włókniste suche o wysmienionych właściwościach, zdolne do przechowywania.

Przez traktowanie materiału włóknistego cieczami, zdolnymi do mieszania się z wodą, osiąga się również odtłuszczenie tego materiału.

Zamiast cieczy organicznych, zdolnych do mieszania się z wodą, mogą być stosowane w celu przeprowadzenia materiału włóknistego, zawierającego wodę lub ciecze wodniste, w postać trwałą i zdolną do transportu, takie ciała, jak garbniki, lub ciała, działające jak garbniki, lub ich roztwory. Jako garbniki w rozumieniu niniejszego wynalazku można stosować garbniki mineralne, roślinne lub syntetyczne. Poza tem można stosować również substancje podobne do garbników, jak oleje, tłuszcze, trany i t. d.

Materiał włóknisty, przeprowadzony przez zastosowanie pewnych garbników i następnę wysuszenie w postać, nadającą się do przechowywania i transportu, jest pozbawiony na stałe zdolności zlepiania się i rogowacenia włókien, tak iż można nawet otrzymywać takiego rodzaju materiał włóknisty, że po potraktowaniu go gorącą wodą jego właściwości nie zmieniają się widocznie lub w sposób godny uwagi przy suszeniu powtórnem, wobec czego materiał taki może być już osuszany w sposób zwykły.

Materiał włóknisty w celu przeprowadzenia go w postać suchą, nadającą się do przechowywania i transportu, można najpierw traktować takimi ciałami, jak woda, alkalja, alkalja grupy wapniowców lub kwasy, które ułatwiają rozpuszczanie się ciał, powodujących zlepianie się lub rogowacenie włókien, oraz napęcznianie włókien, i dopiero potem poddaje się materiał włóknisty traktowaniu garbnikami lub roztworami garbników, a wreszcie suszeniu w zwykły sposób.

Wytwarzanie ze skóry materiału włóknistego skutecznia się według dowolnych sposobów, np. skórę poddaje się działaniu chemicznemu lub chemiczno-fizycznemu działających ciał, np. ciał alkalicznych lub kwasów, lub też rozpećniającymi działającymi roztworami solnymi, lub wielostopniowemu traktowaniu np. zapomocą ciał alkalicznych

i kwasów, a następnie traktowaniu mechanicznemu jedno- lub kilku stopniowemu. Tworzenie włókien ze skóry uskutecznia się najczęściej w jej stanie mniejszego lub większego napęcznienia. Traktowanie skóry zapomocą ciał chemicznych może się odbywać po jej rozdrobieniu mechanicznem, a w razie stosowania wielostopniowego traktowania mechanicznego — pomiędzy poszczególnymi zabiegami tego traktowania. Wreszcie traktowanie powyższymi substancjami chemicznymi może być całkowicie lub częściowo przeprowadzane podczas chemicznej obróbki substancji skóry.

Można np. skórę, poddaną normalnemu lub przedłużonemu wapnowaniu, traktować w obecności pochłoniętego przez nią wapna lub też rozdrabniać skórę po uprzednim mniej lub bardziej daleko idącym usunięciu wapna dopiero, lub też poddawaną wapnowaniu skórę, ewentualnie z włączeniem zabiegu przemywania jej, traktować innymi ciałami chemicznymi, np. rozcieńczonym kwasem solnym, kwasem mrówkowym, kwasem octowym lub też kwasem siarkowym, i następnie dopiero rozdrabniać na włókna, lub też wreszcie można wapnowaną skórę rozdrabniać, materiał rozdrobiony traktować wodą lub cieczami wodnistymi, np. rozcieńczonymi kwasami i następnie dopiero poddawać dalszemu rozdrabnianiu mechanicznemu. Jeżeli w materiale włóknistym zawarte są jeszcze substancje chemiczne, usuwa się je sposobami zwykłymi, np. przemywaniem, drogą wymiany z innymi substancjami chemicznymi i wymywaniem produktów wymiany i t. d.

Można jednak również substancje chemiczne, które są nieszkodliwe lub gdy jest to wskazane, pozostawić w materiale włóknistym lub też usunąć je z tego materiału tylko częściowo. Materiał włóknisty, zawierający np. kwas, można wymyć alkoholem niedokładnie i w związku z tem pozostawić w włóknach pewien procent kwasu. Tak otrzymany materiał włóknisty pod-

daje się następnie zgodnie z wynalazkiem odwodnieniu przy pomocy ciał, które zmieniają niepożądane jego właściwości koloidalne i zapobiegają zlepianiu się lub rogowaceniu włókien podczas suszenia.

Materiał włóknisty, otrzymany w powyżej opisanym sposobie lub jakimkolwiek innym sposobem, uwolniony od głównej ilości zawartej w nim cieczy zapomocą takich czynności, jak odsączanie, odciskanie, odwirowywanie, można traktować organicznymi, dającymi się z wodą mieszać cieczami w takich warunkach, aby woda była wypierana temi organicznymi cieczami. Uskutecznia się to, np. w ten sposób, że ciecz organiczna przepuszcza się (przez zraszanie) przez materiał włóknisty, albo też przysysa przez ten materiał lub przez ten materiał przetłacza. Korzystnie jest np. postępować w ten sposób, że większą liczbę naczyń, wypełnionych materiałem włóknistym, umieszcza się jedno za drugim i przez taki układ naczyń przepuszcza się ciecz organiczną.

Z chwilą, gdy osiągnie się żądany stopień odwodnienia, wydalą się ciecz organiczną według sposobów znanych, np. przez suszenie na powietrzu, przepuszczanie ewentualnie ogrzanego powietrza lub innych gazów, zwykłe ogrzewanie i t. d. Stopień odwodnienia zapomocą cieczy organicznych zależy od rodzaju i właściwości materiału włóknistego oraz od rodzaju późniejszej jego obróbki. Materiał włóknisty zasadniczo jest o tyle mniej czuły na działanie ciepła, o ile w sposób bardziej doskonały została z niego usunięta woda. Można zatem dzięki daleko idącemu usunięciu wody osiągnąć szybsze suszenie przez zastosowanie wyższej temperatury. Oczywiście suszenie można również przeprowadzać przez odsysanie lub podobne czynności.

Według jednego z przykładów wykonania wynalazku do materiału włóknistego dodaje się niewielkie ilości odpowiednich substancji chemicznych, np. kwasów, przed

procesem odwadniania lub też w czasie jego przebiegu. Można np. dodawać do organicznych cieczy, dających się mieszać z wodą, najkorzystniej pod koniec procesu odwadniania, odpowiednią ilość kwasu, np. kwasu solnego i w ten sposób wprowadzać pożądaną ilość kwasu w sposób równomierny do materiału włóknistego. Po wyparowaniu rozpuszczalnika organicznego kwas pozostaje w materiale włóknistym. Dzięki temu istnieje możliwość nastawiania materiału włóknistego na pożądaną stopień kwasowości względnie nastawienia go na pożądaną wartość  $p_H$ .

Zamiast traktować materiał włóknisty cieczami organicznymi można go obrabiać garbnikami lub ciałami je zastępującymi, np. tranem, lub też roztworami wodnymi garbników lub takich ciał.

Można jednak również najpierw traktować materiał włóknisty takimi ciałami, jak woda, alkalja, alkalja grupy wapniowców lub kwasy. Zamiast takiego traktowania można materiał poddawać traktowaniu cieczami organicznymi, dającymi się mieszać z wodą, ewentualnie zaraz stosując suszenie. Można jednak również materiał włóknisty traktować równocześnie takimi substancjami, jak woda, alkalja oraz cieczy organiczne, dające się mieszać z wodą. Zaraz po powyżej wskazanem traktowaniu następuje ustalanie włókien zapomocą garbników oraz suszenie tych włókien zwykłymi sposobami.

Materiał włóknisty można równocześnie traktować cieczami organicznymi i roztworami garbników, np. w postaci alkoholowych roztworów garbników.

Również i po traktowaniu zapomocą garbników poddaje się materiał włóknisty w sposób znany suszeniu, np. na powietrzu, przez przepuszczanie ogrzanego powietrza lub innych gazów, ogrzewanie, ewentualnie przy zastosowaniu próżni, lub w sposób podobny. Według jednej z postaci wykonania sposobu według wynalazku materiał włók-

nisty, potraktowany garbnikami, poddaje się działaniu cieczy organicznych, rozpuszczalnych w wodzie, poczem po wyparowaniu otrzymuje się go w postaci suchej. Stopień suchości zależy od rodzaju i właściwości materiału włóknistego oraz od rodzaju przewidywanej dalszej jego obróbki.

Po wysuszeniu otrzymuje się materiał włóknisty w postaci, nadającej się do przechowywania i transportu. Materiał taki może być np. przesyłany w postaci sprasowanych bel.

Materiał włóknisty podczas przebiegu procesu otrzymywania go można traktować takimi środkami, które uszlachetniają jego właściwości lub też czynią go nadającym się do przeróbki do specjalnych celów. Jako takie środki wchodzi w grę np. związki lub ciała, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, wypierających wodę, a więc rozpuszczalne zasady, sole, tłuszcze, utleniająco lub nie utleniająco działające oleje, barwniki, środki zwilżające, środki zmiękczające i t. d. Można ewentualnie wprowadzać do materiału włóknistego większą ilość takich ciał równocześnie lub kolejno i przez to wpływać na właściwości materiału włóknistego w pożądanym kierunku. W celu przeprowadzenia ciał dodawanych w postaci roztworów lub też w celu usprawnienia rozpuszczania się tych ciał można do cieczy organicznych, dających się mieszać z wodą i przeznaczonych do wypierania wody, dodawać odpowiednich innych rozpuszczalników lub substancyj, usprawniających tworzenie się roztworów.

Wynalazek niniejszy daje możliwość przeprowadzania odpadków skóry w miejscu ich otrzymywania w trwałą materiał włóknisty, przyczem materiał w takiej postaci może być też przesyłany do celów dalszej przeróbki, ewentualnie może być dłuższy czas przechowywany. Poza tem taki materiał włóknisty można przeprowadzić przez dodanie do niego wody lub cieczy wodnistych w postaci papkowatą, ciastowa-

ta i podobną i w takiej postaci przerabiać na takie materiały, jak sztuczną skórę i t. d.

Przykład I. Wapnowane i podczas przechowywania traktowane mlekiem wapiennym skóry surowe poddaje się rozwłóknianiu w holendrze bez uprzedniego ich wymycia; wapno z materiału rozwłóknionego zostaje wydzielone przez wymywanie lub traktowanie kwasem solnym lub też przy zastosowaniu obu czynności. Jeżeli powstają przytem szkodliwe produkty uboczne, jak np. chlorek wapna, to również i te produkty wydzielają się przez zastosowanie powyżej wskazanych zabiegów. Następnie główną ilość wody lub wodnistej cieczy usuwa się z traktowanej skóry przez odciskanie, odwirowywanie lub w sposób podobny, a pozostałą jeszcze wodę usuwa się ostatecznie przez działanie alkoholu lub acetonu, usuwanych następnie przez ulatnianie lub wyparowanie. Wysuszony materiał włóknisty jest odpowiedni do przechowywania i do transportu. Przez zagniatanie takiego materiału z wodą lub cieczami wodnistymi można go przeprowadzić w postaci pasty i w tej postaci poddawać dalszej obróbce.

Przykład II. Z materiału włóknistego, obrobionego według przykładu I, usuwa się wodę zapomocą alkoholu, poczem poddaje się go traktowaniu alkoholem, zawierającym kwas solny, a następnie po usunięciu alkoholu przez wyparowanie — suszy. Produkt wysuszony zawiera ściśle związany kwas solny i nie wydziela go ani podczas przechowywania na powietrzu, ani podczas transportu. Materiał ten zagniatą się z niewielką ilością wody na pastę, która może być poddawana dalszej przeróbce do rozmaitych celów.

Przykład III. 1000 kg poddawanych wapnowaniu odpadków skóry traktuje się w ciągu 8 do 14 dni w temperaturze otaczającego powietrza mlekiem wapiennym, a następnie rozszcza na włókna (wraz z 9 m<sup>3</sup> wody) w holendrze. Po oddzieleniu odpły-

wającej wody i po słabem odcisnięciu wprowadza się masę włóknistą do kąpieli chromowo-garbnikowej o zwykłym składzie. Po zakończeniu garbowania usuwa się nadmiar wody z masy włóknistej zapomocą alkoholu lub acetonu i poddaje suszeniu. Można bezpośrednio potem poddawać tę masę traktowaniu zapomocą emulsji tłuszczowej.

Przykład IV. Poddawany wapnowaniu w ciągu dni 14-tu materiał w postaci skór surowych zubożają się i nastawia kwasem solnym na wartość  $p_H = 2,8$ , następnie poddaje się napęcznianiu, rozwłóknianiu zapomocą walców, odkwaszaniu zapomocą węglanu sodu do wartości  $p_H = 4$ , poczem wprowadza do 6% -owego kwaśnego roztworu soli kuchennej i wreszcie poddaje garbowaniu zapomocą zwykłej kąpieli chromowo-garbnikowej i suszy.

Przykład V. Skórę, poddawaną w ciągu 4-ch tygodni działaniu wapna, rozwłóknia się w wilku-szarpaku, wydała wapno zapomocą chlorku amonowego, traktuje 15% -owym roztworem chlorku sodu, odciska i suszy na powietrzu.

Przykład VI. Skórę surową poddaje się najpierw w ciągu 4-ch dni wapnowaniu zapomocą mieszaniny wapna z siarczkiem sodu, następnie przemywa i poddaje przechowywaniu w ciągu 4-ch tygodni tylko w czystym wapnie. Przez odcisnięcie przy pomocy stożkowych dysz skóra zostaje rozwłókniona, poczem zubożają się ją i wprowadza do roztworu, składającego się z 7% soli kuchennej i kwasu siarkowego, i po odcisnięciu traktuje sposobem lipskiego garbowania. Suszenie i garbowanie uskutecznią się równocześnie w pomieszczeniu o temperaturze około 30°C.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania z surowej skóry zwierzęcej materiału włóknistego, zawierającego wodę lub ciecz wodniste, w postaci trwałej, odpowiedniej do trans-

portu, znamieny tem, że materiał włóknisty poddaje się odwodnieniu w mniejszym lub większym stopniu środkami, zmieniającymi właściwości koloidalne włókien, zwłaszcza zabezpieczającymi od zlepiania się i rogowacenia materiału włóknistego podczas suszenia go, poczem materiał ten suszy się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że materiał włóknisty odwadnia się zapomocą cieczy organicznych, dających się z wodą mieszać, do których mogą być dodawane inne rozpuszczalniki organiczne.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamieny tem, że przy przeprowadzaniu materiału włóknistego w postać trwałą i nadającą się do transportu stosuje się zamiast organicznych, z wodą mieszających się cieczy, lub wraz z temi cieczami równocześnie lub kolejno garbniki lub też ciała, działające jako garbniki, np. tran, względnie ich roztwory.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że z materiału włóknistego usuwa się główną część zawartej w nim wody przez odsączanie, odciskanie, odwirowywanie lub w sposób podobny przed traktowaniem tego materiału zapomocą środków, zmieniających koloidalne właściwości włókien, a zwłaszcza zabezpieczających

materiał włóknisty podczas suszenia go od zlepiania się i rogowacenia.

5. Sposób według zastrz. 1, 3 — 4, znamieny tem, że materiał włóknisty przed traktowaniem go zapomocą garbników lub ciał podobnych traktuje się takimi substancjami, jak woda, zasady potasowe lub wapniowcowe lub kwasy, powodującymi rozpuszczanie się czynników, które podczas odciągania wody z materiału włóknistego są przyczyną zlepiania się lub rogowacenia go, przyczem te substancje obrabiające mogą wywoływać ewentualnie napęcznianie materiału włóknistego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że traktowanie materiału skutecznia się stopniowo.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że materiał włóknisty traktuje się podczas przebiegu otrzymywania go takimi materiałami, jak np. bejce, barwniki, tłuszcze, oleje, środki zwilżające, środki zmiękczające i t. d., które są zdolne do uszlachetnienia właściwości materiału włóknistego.

Carl Freudenberg G. m. b. H.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,

rzecznik patentowy.