



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.X.1967 (P 123 113)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1971

Kl. 28 a, 1

MKP C 14 c, 1/06

UKD

Twórca wynalazku: Alicja Krzywicka

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób wapnienia skór

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wapnienia skór surowych, zwłaszcza skór świńskich przeznaczonych do wyrobu rękawiczek, odzieży oraz wierzchów obuwio-
wych, drogą zastosowania układu oksydacyjno-redukcyj-
nego.

Proces wapnienia skór surowych polega na chemicznym działaniu składników kąpieli wapniowej na warstwę naskórka i na włos skóry oraz na kolagen i inne białka tkanki skórnej. Procesowi wapnienia towarzyszą również zjawiska chemicznego i fizycznego rozluźnienia włóknistej tkanki skórnej oraz alkaliczna hydroliza tłuszczów zawartych w skórze.

Proces ten nosi nazwę wapnienia właściwego. Często stosuje się dodatkowe dowapnianie skór, które ma na celu pogłębienie działania składników kąpieli na kolagen oraz na chemiczne i fizyczne rozluźnienie tkanki skórnej konieczne w dalszych operacjach technologicznych.

Aczkolwiek wszystkie rodzaje wymienionych zjawisk są istotne z punktu widzenia technologicznego, tym niemniej o całości procesów wapnienia decyduje wapnienie właściwe, w którym działanie składników kąpieli usuwa warstwę naskórkową i włos skóry.

W skład znanych i stosowanych w przemyśle garbarskim kąpiei wapniowych usuwających warstwę naskórkową i włos skóry, wchodzi środki chemiczne o charakterze redukującym, utleniającym, aminolitycznym lub enzymatycznym. Najczęściej jednak stosuje się kąpiele zawierające środki redukujące w postaci układów: siarczek sodowy i wodorotlenek sodowy, siarczek sodowy

2

i wodorotlenek wapniowy lub siarczek sodowy i woda amoniakalna.

Proces wapnienia właściwego wraz z dowapnianiem skór wymaga w zależności od rodzaju skóry i jej przeznaczenia różnego okresu czasu. Tak np. do skór rękawiczkowych i odzieżowych stosuje się kąpiele wapniowe, zawierające siarczek sodowy i wodorotlenek wapniowy, a następnie dowapnia się je za pomocą wodorotlenku wapniowego. Wymaga to dla skór świńskich 18—20 dni, dla skór kozich 14—16 dni, a dla skór cielęcych 15—18 dni.

W odniesieniu do kruponów świńskich znana jest również następująca metoda:

Rozmoczono uprzednio krupony zarzuca się do kąpieli wapniowej stanowiącej wodny roztwór o temp. 18—20°C zawierający 40 g/l wodorotlenku wapniowego, 10 g/l siarczku sodowego i 1 g/l wodorotlenku sodowego. Skóry pozostają w kąpieli 2—3 dni, a następnie dwoi się je i poddaje dowapnieniu w wodnym roztworze zawierającym 15 g/l wodorotlenku wapniowego i 12,5 g/l siarczku sodowego, przy czym wodę, zarówno do wapnienia właściwego jak i do dowapniania, bierze się w ilości podwójnej, względnie potrójnej w stosunku do ciężaru rozmoczonych skór. Dowapnianie trwa 7—8 dni. Proces prowadzony jest w bębnach obrotowych lub cy-
trokach.

Tak długi czas wapnienia i dowapniania skór wynika stąd, że siarczek sodowy wpływa na odwracalność reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy składnikami kąpieli a produktami siarkowymi, powstającymi w wyniku

rozkładu keratyn do keratein. Ponadto opisane metody wapnienia skór wymagają znacznych ilości energii cieplnej i energii elektrycznej.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie tych wad, skracając znacznie czas wapnienia właściwego skór oraz ich dowapniania. Działanie układów złożonych z siarczków oraz alkaliów na keratyny i kolagen jest znane.

Polega ono na podstawowym procesie oksydacyjno-redukcyjnym przebiegającym niezależnie od reakcji pośrednich zgodnie z równaniem:



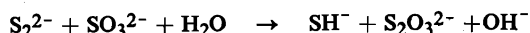
Związki o silnym działaniu alkalicznym podwyższają wartość pH środowiska i wywierają tym samym wpływ na potencjał redoksy wymienionej reakcji redukcji keratyn. Ponadto alkalia ułatwiają rozpuszczanie produktów redukcji keratyn o podanym symbolu RSH.

Znane zestawy wapniące złożone z siarczków i alkaliów nie umożliwiają jednak zdezaktywowania anionów dwusiarczkowych, które zgodnie z podanym równaniem są podstawowym czynnikiem warunkującym odwracalność tej reakcji, co utrudnia wykonywanie procesów objętych nazwą wapnienia.

Znane jest również działanie siarczynów lub wodorosiarczynów na keratyny. Najnowsze wyniki badań stwierdzające, że działanie tych związków na keratyny nie powoduje ich większej degradacji chemicznej oraz, że wobec tego siarczyny nie mogą mieć praktycznego znaczenia w procesach odwłasciania i wapnienia skór surowych. Zastosowanie siarczków i siarczynów według wynalazku polega na tym, że zastosowano je łącznie w określonych stosunkach wagowych.

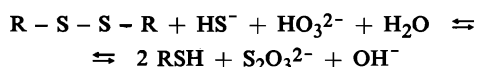
W podanym według wynalazku znaczeniu siarczyny zastosowano przede wszystkim jako czynnik dezaktywujący utleniające działanie jonów dwusiarczkowych, tworzących się jako jeden z głównych produktów redukcji keratyn siarczkami w środowisku alkalicznym.

Dezaktywacja taka przebiega według reakcji:



Produkty tej reakcji nie mogą wpływać utleniająco na kerateiny o ogólnym symbolu RSH. Podobne działanie wywierają siarczyny na wolną siarkę zwłaszcza in statu nascendi, oraz inne związki łatwo odszczepiające siarkę. Wiadomo, że substancje takie mogą tworzyć się jako uboczne produkty procesów wapnienia z udziałem siarczków.

Ogólny bilans złożonej reakcji redukcji keratyn według wynalazku można więc przedstawić równaniem:



Reakcja ta ma niewątpliwy charakter procesu oksydacyjno-redukcyjnego a zmiany stopni utleniania atomów siarki we wszystkich związkach zawierających te atomy potwierdzają w tym wypadku, że układ siarczek-siarczyn jest układem oksydo-redukcyjnym.

Zaletą takiego przebiegu reakcji polega na jego trudnej odwracalności z uwagi na trwałość jonu tiosiarcznanowego w środowisku alkalicznym. Ponadto siarczyny

lub wodorosiarczyny są czynnikami przyjmującym na siebie oddziaływanie tlenu powietrza w wyniku czego osłabiają to działanie utleniające zarówno wobec siarczku jak i produktów redukcji keratyn.

Dodatkowe składniki układu wapniącego mianowicie wodorotlenek sodowy i wodorotlenek wapniowy mają na celu ustalenie odpowiedniej wartości pH kąpieli wapniącej oraz zapewnienie korzystnych właściwości zwapnionej kolagenowej tkanki skóry właściwej (corium).

Stwierdzono doświadczalnie, że zastosowanie do wapnienia skór układu oksydacyjno-redukcyjnego z udziałem siarczynów lub wodorosiarczynów umożliwia uzyskanie reakcji praktycznie nieodwracalnych pomiędzy składnikami kąpieli wapniącej a produktami rozkładu keratyn, gdyż ulegają związaniu lub dezaktywacji produkty siarkowe, które przyczyniają się do odwrócenia reakcji keratyn. Dotyczy to w szczególności jonów S_2^{2-} i wolnej siarki, które pod wpływem siarczynów lub wodorosiarczynów są przekształcone w substancje chemiczne nie mające zdolności upłynniania grup SH^- w kerateinach, stanowiących produkty degradacji keratyn.

Ponadto siarczyny i wodorosiarczyny są czynnikiem zapobiegającym działaniu tlenu z powietrza, zarówno na produkty redukcji keratyn, jak i na siarczki sodowe. Na podstawie doświadczalnej najkorzystniejsze wyniki wapnienia skór uzyskano dzięki zastosowaniu układu oksydacyjno-redukcyjnego, składającego się z siarczku sodowego lub jego pochodnych w ilości 12–17 g/l i siarczyny sodowego lub wodorosiarczyny sodowego w ilości 14–19 g/l oraz substancji pomocniczych, takich jak wodorotlenek sodu w ilości 0,2 – 0,8 g/l i wodorotlenek wapnia w ilości 18–25 g/l. Umożliwiło to skrócenie czasu wapnienia właściwego i dowapniania do 12–80 godzin w zależności od rodzaju skór, przy czym zwapnione skóry zachowują wszystkie właściwości skór przeznaczonych do wyrobu rękawiczek, odzieży i wierzchów obuwowych.

Sposób wapnienia skór surowych według wynalazku jest podany w poniższych przykładach.

Przykład I. Surowe skóry świńskie przeznaczone do wyrobu rękawiczek i odzieży, po uprzednim rozmoczeniu poddaje się wapnieniu w kąpieli o temperaturze 20°C, zawierającej w swym składzie 12 g/l siarczku sodowego, 14 g/l siarczyny sodowego, 0,2 g/l wodorotlenku sodowego i 18 g/l wodorotlenku wapniowego. Kąpiel rozcieńcza się wodą w stosunku 1 : 2 w odniesieniu do ciężaru rozmoczonych skór. Po upływie 3 godzin skóry ulegają całkowitemu odwłoszeniu a po upływie 40 godzin uzyskują własności skór zwapnionych. Następnie skóry poddaje się dowapnieniu w kąpieli zawierającej 26 g/l wodorotlenku wapniowego. Kąpiel dowapniającą rozcieńcza się w stosunku 1 : 3 w odniesieniu do ciężaru rozmoczonych skór.

Przykład II. Surowe skóry bydlęce przeznaczone do wyrobu wierzchów obuwowych po uprzednim rozmoczeniu poddaje się wapnieniu w kąpieli o temp. 18°C, zawierającej 17 g/l siarczku sodowego, 19 g/l wodorosiarczyny sodowego, 0,8 g/l wodorotlenku sodowego i 25 g/l wodorotlenku wapniowego. Kąpiel rozcieńcza się wodą w stosunku 1 : 2 w odniesieniu do ciężaru rozmoczonych skór. Po upływie 3 godz. skóry są całkowicie odwłoszone a po 10 godzinach uzyskują własności skór prawidłowo zwapnionych i nie wymagają dowapnienia.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wapnienia skór surowych, zwłaszcza skór świńskich, przeznaczonych do wyrobu rękawiczek, odzieży oraz wierzchów obuwia, drogą zastosowania układu oksydacyjno-redukcyjnego, **znamienny tym**, że stosuje się

układ oksydacyjno-redukcyjny składający się z siarczku sodowego lub jego pochodnych w ilości 12—17 g/l i siarczynu sodowego, względnie wodorosiarczynu sodowego w ilości 14—19 g/l oraz z substancji pomocniczych, a mianowicie wodorotlenku sodowego w ilości 0,2—0,8 g/l i wodorotlenku wapniowego w ilości 18—25 g/l.