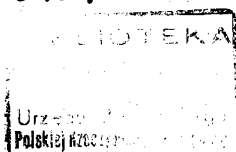


24 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



C140 1108



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4944.

Kl. 28 a 2.

Enzymetan Limited  
(Londyn, Wielka Brytania).

### Sposób przygotowywania skór i t. p. materiałów do garbowania.

Zgłoszono 9 kwietnia 1924 r.

Udzielono 18 maja 1926 r.

Wynalazek niniejszy obejmuje udoskonalenia dotyczące obróbki skór, futer i materiałów podobnych, a przedmiot jego stanowi metoda przygotowywania pomienionych materiałów do garbowania, które je czyni szczególnie wrażliwymi na działanie odczynników garbarskich i daje skóry wyprawione o korzystniejszej grubości, wadze i w lepszym gatunku. Wynalazek dotyczy procesu pielęgnującego na zanurzeniu skór w cieczy, zawierającej nieuorganizowane fermenty zwane enzymami.

Wynalazek niniejszy jest oparty na tem spostrzeżeniu, że za zanurzeniem skóry lub materiałów podobnych w wannie z enzymem, o czem mowa będzie poniżej, zamiast uszkodzenia materiału, jakże zachodzi przy użyciu tryptyków lub innych fermentów zwierzęcych o podobnem działaniu, otrzy-

muje się rezultat wręcz przeciwny po następnem poddaniu skóry garbowaniu. Skóra wyprawiona zyskuje na grubości, gatunku i układzie tkanek, co stanowi główny cel niniejszego wynalazku. Wynalazek ułatwia ponadto proces garbowania i pozwala otrzymać gotowy produkt o własnościach doskonalszych, przejawiających się w znaczniejszej grubości, wadze i wyższym gatunku wyprawionej skóry, gdyż współdziałanie procesu przygotowawczego i procesu garbowania wywołuje pęcznienie skóry, wzrost jej ciężaru, grubości i trwałości. Wynalazek ten nadaje się szczególnie do bardzo ciężkich skór, przyczem stopień zmiany tej lub innej własności skóry zależy od rodzaju surowego materiału.

Najpraktyczniejsza forma wykonania powyższego przygotowawczego procesu

garbarskiego polega na zanurzeniu ciężkiej, lekkiej, a wogóle wszelkiej skóry w lipolitycznej mieszaninie pochodzenia wyłącznie roślinnego o odczynie kwaśnym. (najważniejszy jest kwas organiczny, jak np. kwas masłowy lub mleczny) w obecności lipazowego czynnika pobudzającego. Mieszanina zawierać może również czynnik odtłuszczający, najlepiej zasadowy rycynian siarki, jak siarkorycynian sodu.

Skóry można zanurzać w płynie, zawierającym produkty reakcji, powstałe z fermentacji w roztworze wodnym substancji roślinnej, wydzielającej lipazy w obecności czynnika przyspieszającego to wydzielanie.

W ten sposób skórę lub tym podobne materiały można poddać działaniu cieczy, zawierającej produkty fermentacji w obecności czynnika przyspieszającego wydzielanie lipazy, jak np. siarczan manganu lub namoczonych nasion rycynusa.

Proces przygotowania (do garbowania) we wskazanej powyżej kąpieli lipolitycznej można wykonać w jakiegokolwiek temperaturze, zależnie od okoliczności, t. j. od rodzaju obrabianej skóry, np. dla pewnych gatunków skóry temperatura cieczy może wynosić od 21° do 38° C; dla innych zaś gatunków korzystniejsze jest utrzymanie temperatury kąpieli w przybliżeniu na poziomie temperatury „żywej” skóry, t. j. około 35° do 38° C.

Bywa również korzystnym dodatek do kąpieli odczynnika w rodzaju fluorku sodowego, posiadającego własność osłabienia czynników, przeciwdziałających fermentacji lub powodujących gnicie. Często pożytecznym jest dodawanie do płynu podobnego odczynnika przed zanurzeniem nowej partji skór. Jeżeli skóry są w dobrym stanie, mała względnie doza odczynnika np. 0,45 kg fluorku sodowego na tonnę cieczy wystarcza do zapewnienia normalnej fermentacji. W razie przeciwnym, lub gdyby w jakimkolwiek stadium procesu po-

wstały objawy gnicia, dozę należy powiększyć, np. do 3,82 kg fluorku sodowego na tonnę cieczy; powiększenie dozy odczynnika w gorącej porze roku jest zawsze dobrym środkiem zapobiegawczym.

Dodawanie do mieszaniny fermentującej czynnika przeciwdziałającego gniciu jest zabiegiem ogólnie znanym, nie zastrzega się więc w niniejszem zgłoszeniu ogólnego stosowania tego zabiegu.

Zbyt długie przetrzymanie skór w kąpielach może spowodować skurczenie się takowych lub podobne niepożądane zmiany tak, że należy prowadzić proces powyższy jedynie do chwili otrzymania pożądanego skutku. W tym celu należy od czasu do czasu wyjmować skóry z kąpieli dla ich obejrzenia. Dla niektórych skór, przy dobrze sfermentowanej kąpieli, wystarczy pół godziny, podczas gdy dla innych skór potrzeba półtorej godziny dla osiągnięciażądanego skutku i nie można więc ustanawiać reguł odpowiedniego do wszystkich wypadków i czas trzymania skór w kąpielach musi być uzależniony w każdym wypadku od rodzaju skóry i zmian, zauważonych podczas procesu.

Najodpowiedniejsza jest kąpiel otrzymana przez fermentację miazgi nasion rycynusa, roztartych w wodzie wraz z olejem rycynowym lub bez w obecności czynnika pobudzającego wydzielanie lipazy, jak np. soli manganowej.

Przed wprowadzeniem do kąpieli skór, można dodać do niej czynnik odtłuszczający (np. alkaliczny siarkorycynian jak siarkorycynian sodowy). Czynnik ten można również dodać do cieczy przed zanurzeniem skór i t. d.

Korzystniej jest użyć miazgę z nasion oleju rycynowego i ich łusek, przyczem olej można w razie życzenia uprzednio wyciągnąć.

Fermentacja nasion może odbywać się w temperaturze 26° do 28° C.

Dla możliwie szybkiego przygotowa-

nia fermentu ilość płynu (mieszaniny) fermentującego nie powinna przewyższać czterokrotnej wagi masy nasion.

Po zakończeniu fermentacji, która w wyżej wskazanej temperaturze może trwać od 48 do 60 godz, można dodać do płynu odczynnik, jak fluorek sodowy, dla celu wskazanego powyżej.

Ciecz w ten sposób otrzymaną, rozcieńczoną lub nierozcieńczoną, stosownie do okoliczności, można bezpośrednio stosować, jako kąpiel przygotowawczą do garbowania. Lepiej jednakże użyć cieczy zawierającej drożdże mleczne, gdyż dodatek ten udoskonala kąpiel i przyspiesza zachodzące w niej reakcje. Drożdże mleczne można przed wrzuceniem do kąpieli lipolitycznej „ożywić”.

„Ożywienie” to można skutecznie przez wyhodowanie drożdży w roztynie wodnym, zawierającym miazgę nasion rycynusa, lub też drożdże można hodować w roztynie wodnym, zawierającym początkowo bardzo małą dawkę siarkorycynianu sodu, stopniowo powiększaną. Można również dodać nieco miazgi nasion rycynusa do roztynu siarkorycynianu, użytego do hodowli drożdży. Zadawałający stopień rozwoju otrzymuje się w temperaturze około 28° C, przyczem hodowla musi trwać dwa do trzech dni.

Drożdże można dodawać do kąpieli, utrzymanej w drodze fermentacji nasion oleju rycynowego, lub też do pierwotnej mieszaniny przed fermentacją nasion. Ostatecznemu sposobowi należy dać pierwszeństwo, gdyż wtedy silna i żywa fermentacja odbywa się w cieczy od samego początku. Aczkolwiek fermentacja ta ma tylko słaby lub nie wywiera żadnego wpływu na reakcję lipazową, zapobiega jednakże przeciwnym fermentacjom podczas dojrzewania kąpieli.

W każdym razie zaleca się dodawanie do przygotowanej cieczy fluoru sodowego

albo innego odczynnika o właściwościach podobnych.

Przygotowując kąpiel jednym ze sposobów według wynalazku niniejszego, sporządza się mieszaninę w następujący sposób:

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Wody                     | 90 kg       |
| Miazgi z nasion rycynusa | 25 kg       |
| Siarkorycynianu sodowego | 1,1 kg      |
| Siarczynu manganowego    | 34 gr—28 gr |

Mieszaninę tę utrzymuje się w temperaturze mniej więcej 26° do 28° C w ciągu dwu dni, następnie odwirowuje się osad z nasion i mułu należy zachować dla przygotowania świeżej mieszaniny, do płynu zaś należy dodać fluorku sodowego w stosunku 0,45 kg soli na 1 tonnę płynu.

Obrabianie skór ciężkich lub podobnych można skutecznie w cieczy, np. zapomocą bębna, sposobem dowolnym, przytem należy przedsięwziąć środki, aby skóry nie były zbyt długo wystawione na działanie kąpieli, co mogłoby wywołać kurczenie się skór lub inne uszkodzenie.

Jako niektóre wyniki działania kąpieli z enzymem w warunkach wyżej wskazanych można wymienić trawienie tłuszczów i także pewnych białkowych składników skóry, otwarcie por, jak również przyspieszenie dalszych procesów, a wogóle ulepszenie gatunku materiału ostatecznie otrzymanego. Obrobiona skóra posiada wzmożoną zdolność pochłaniania ekstraktów garbniczych, wskutek czego następuje pogrubienie skóry i przyrost wagi w przeciągu znacznie krótszego czasu. Jako skończony produkt otrzymuje się skórę wyprawioną, dobrze zachowaną i wytrzymałą.

Zakwaszenie kąpieli, jak to wzmiankowano poprzednio, najlepiej skutecznia się zapomocą kwasu organicznego, przyczem należy utrzymać podczas całego procesu odczyn słabo kwaśny, dodając w razie potrzeby kwasu podczas trwania procesu. W wypadku hodowli drożdży lub zastosowa-

niu produktów ich fermentacji, może się okazać, że dalsze dodawanie kwasu organicznego nie jest konieczne, aby zachować odczyn kwaśny.

Przed działaniem cieczy przygotowanej do garbowania, ciężkie, lekkie lub tym podobne skóry można poddać jakiejkolwiek obróbce wstępnej. Skóry mogą być odwłosione w jakikolwiek odpowiedni sposób. Lepiej jednakże wykonać odwłosianie za pomocą rozcieńczonego w wodzie siarczynu sodowego i ługu żrącego; skóry myje się następnie w roztworze dwusiarczynu sodowego w wodzie i poddaje działaniu kwasu organicznego rozcieńczonego wodą, jak kwas mrówkowy, masłowy lub octowy do którego można dodać fluorku sodowego, a ewentualnie i chlorku sodowego.

Przy garbowaniu skór, które były poddane opisanemu działaniu przygotowawczemu, lepiej jest zanurzać je w cieczy garbującej, o ciężarze właściwym stopniowo wzrastającym, np. od 0,5° do 12° Bé, a temperatura od początku do końca garbowania, t. j. w kadziach, w bębnach i dołach z korą garbującą, utrzymuje się na poziomie około 36° C.

Jeszcze lepiej, gdy każda następna kąpiel ma wyższy ciężar gatunkowy o 0,5°; zanurzenie w kolejnych kąpielach może trwać od 1, 2, 3 lub 4 godz do 8 godz.

Przed zanurzeniem do płynu garbniczego, przygotowane skóry winny być wymyte, najkorzystniej rozcieńczonym ługiem, np. sodą żrącą w ilości 1,1 kg na tonnę wody, następnie należy je spłókać w wodzie lub rozcieńczonym kwasie, by zmyć alkalja.

Jako odmianę lub w związku z przemianami, zaleca się szczególnie, o ile skóry mają być garbowane ekstraktami garbującymi, nalać do bębnow garbniczych mieszaninę z rozpuszczalnego oleju mineralnego (siarko-olej mineralny), siarkorocyngianu sodowego i oleju w rodzaju terpentyny,

ny, w proporcjach mniej więcej następujących:

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Rozpuszczalny olej mineralny | 80 kg |
| Siarkorocyngian sodowy       | 10 kg |
| Olej terpentynowy            | 3 kg  |

na tonnę obrabianych skór. Praktyczniej jest dolać tę mieszaninę podczas pierwszego okresu (9-cio godz) moczenia w bębnie i o ciężarze właściwym nie więcej niż 9° Bé.

Kąpiel garbarska może również zawierać pewną ilość chlorku sodowego, można również dodać do niej płynnego węglowodoru lub jego pochodnych chlorowych, np. nafty, czterochlorku węgla, czterochlorku acetyleny lub dwusiarku węgla.

Pokazało się, że prowadząc proces garbowania w tych warunkach, nietylko że otrzymuje się skórę wyprawioną w lepszym gatunku, ale sam proces garbowania jest szybszy i koszty produkcji są niższe. Np. dalsze moczenie w bębnie nie jest z reguły konieczne i otrzymuje się w ciągu paru tygodni produkt, który przy zwykłych metodach produkcji potrzebuje dla dojrzewania kilku miesięcy, a nawet w pewnych wypadkach całych lat.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowywania skór i podobnych materiałów do garbowania, w którym materiały te poddaje się działaniu kąpeli z roślinnych fermentów lipolitycznych o odczynie kwaśnym (stosując w tym celu właściwie kwas organiczny np. masłowy lub mleczny), znamienny tem, że przygotowywanie to odbywa się w obecności lipazowego czynnika pobudzającego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że skóry i podobne materiały są poddane działaniu wodnego roztworu produktów fermentacji roślinnego ciała, wydzielającego lipazy, w obecności czynnika pobudzającego to wydzielanie.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamien-ny tem, że skóry i podobne materiały poddane są działaniu kąpieli, zawierającej lipazy nasion rycynusa oraz czynnik pobudzający wydzielanie takowych np. siarczan manganowy.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamien-ny tem, że materiały obrabiane poddane są działaniu kąpieli lipolitycznej z produk-tów wyłącznie roślinnego pochodzenia w obecności czynnika odtłuszczającego np. zasadowego rycynianu siarki jak siarkory-cynianu sodowego.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamien-ny tem, że materiały obrabiane poddane są działaniu kąpieli, zawierającej drożdże mleczne lub produkty wyhodowania takow-ych.

6. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego do przygotowania materiału według zastrz. 1—5, znamienny tem, że roślinne ciało wydzielające lipazy zostaje poddane fermentacji w wodnym roztworze, w obec-ności czynnika pobudzającego to wydzie-lanie, z dodatkiem lub bez czynnika odtłu-szczającego.

7. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego według zastrz. 6, znamienny tem, że miazga z nasion rycynusa lub odpadków takowych, wraz lub bez oleju rycynowe-go, zmieszana z wodą zostaje poddana fer-mentacji w obecności ciała pobudzającego wydzielanie lipazy np. soli manganowej, jak siarczan manganowy.

8. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego według zastrz. 6 lub 7, znamienny tem, że do mieszaniny fermentacyjnej lub otrzymanej z niej cieczy dodaje się wyho-dowane drożdże mleczne.

9. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego według zastrz. 8, znamienny tem, że drożdże mleczne, wyhodowane w środowi-sku zawierającym miazgę nasion rycynusa, dodaje się do mieszaniny fermentującej, zawierającej nasiona rycynusa lub odpad-ki takowych, lub do płynu powstałego z tej fermentacji.

10. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego według zastrz. 9, znamienny tem, że drożdże mleczne, wyhodowane w środowi-sku zawierającym początkowo bardzo ma-łą ilość zasadowego rycynianu siarki (z do-datkiem lub bez miazgi nasion rycynusa) stopniowo następnie zwiększaną, dodaje się do mieszaniny fermentującej z nasion rycynusa lub odpadków takowych lub do płynu powstałego z tej fermentacji.

11. Sposób wytwarzania płynu garbar-skiego według zastrz. 6—10, znamienny tem, że nasiona rycynusa lub odpadki ta-kowych poddaje się fermentacji w środo-wisku wodnym w obecności soli manganow-wej np. siarczanu manganu przy tempera-turze od 26° do 28° C.

Enzymetan Limited.  
Zastępca: M. Skrzypkowski;  
rzecznik patentowy.