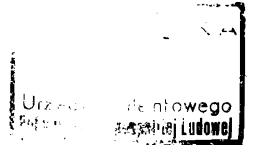
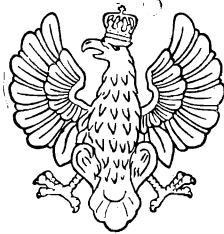


6 kwietnia 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



C14c, 13/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 1159.

Kl. 28 a 8.

frei
Gesellschaft Verwertung chemischer Produkte mit beschränkter
Haftung Kommanditgesellschaft,
Berlin (Niemcy).

Sposób otrzymywania surogatu skóry.

Zgłoszono: 17 grudnia 1920 r.

Udzielono: 4 grudnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 26 lutego 1914 r. (Niemcy).

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania materiału, zastępującego skórę, z ciał białkowych lub podobnych jak błony bakterji, drożdże, białko, albumina, mieszanina tych ciał i t. p.

Znanem jest, że ciała białkowe mogą być garbowane i próbowano już użyć takowe jako materiału zastępującego skórę.

Ciała białkowe, garbowane garbnikami roślinnymi, dają skóry miękkie, częściowo kleiste, które trudno uczynić ziarnistymi i nie dość odporne przeciw mechanicznym wpływom.

Ciała białkowe garbowane solami mineralnymi np. solami chromowymi stają się twarde, łamliwe i źle ziarnujące się.

Proponowano już garbować ciała białkowe kombinacyjnie (roślinnie i mineralnie) według metod znanych przy fabrykacji skóry.

Jeżeli stosuje się roztwory soli chromu albo glinu, jak zwykle przy zwierzęcych skórkach i jeżeli te roztwory stopniowo się wzmacnia, to w zależności od rodzaju stosowanej soli osiąga się stężenie 5 — 15% i wyżej (patrz Hegel, Chromgerbung, str. 51, wydanie Springer; Wiedeńskie „Weissgerberei“ II wydanie str. 167, wydanie Hartlebena). Roztwory te zmieniają ciała białkowe tak dalece, że otrzymuje się ostatecznie zupełnie twardy i kruchy materiał, który nie może być użyty jako namiastka skóry. Nie zmienia tego także, następujące po kombinowanej metodzie garbowanie roślinne. Jeżeli się postępuje odwrotnie i garbuje najpierw roślinnymi garbnikami a potem mineralnymi, w roztworze o stężeniu, jakie zwykle stosuje się przy garbowaniu skóry, to nic się nie zmienia w wyżej opisanym przykładzie.

Nie otrzymuje się także i wtedy produktu, posiadającego właściwości skóry, kiedy się postępuje podobnie jak i przy chromowaniu klejowych warstw, które potem garbuje się roślinnymi garbnikami, ponieważ sole chromu nie tylko powierzchownie hartują skórę, ale powodują, że garbowanie następuje nawskroś przez całą warstwę. To powoduje znowu kruchość i twardość, własności, które jak wyżej wspomniano nie dając się usunąć roślinnym garbowaniem.

Ta kombinowana metoda garbowania dostarcza więc zawsze produktów niezdatnych do użycia. Okazało się jednak, że daje ona nadzwyczajny namiastek skóry, o ile garbuje się mineralnymi garbnikami tylko powierzchownie. Nie można było nigdy dotychczas osiągnąć tego rezultatu, ponieważ stosowano zawsze metodę kombinowaną, używaną przy skórze, a ta nigdy nie zapobiega, ażeby nie nastąpiło przegarbowanie i przez to uczyni całą masę niezdatną. Postępowanie według wynalazku usuwa tę niedogodność.

Przez ostrożne mineralne garbowanie powierzchni osiąga się odporność warstwy wierzchniej przeciw mechanicznemu zużyciu, podczas gdy przez organiczne garbowanie całej masy, wywołuje się nieprzepuszczalność produktu, przy zachowaniu wytrzymałości na gięcie i łamanie. Stosownie do tego hartuje się tylko wierzchnią warstwę ciał białkowych, mineralnymi garbnikami np. solami chromu, żelaza, glinu, ceru i t. d. W związku z tem warstwy, znajdujące się niżej, słabo lub wcale nie garbowane, garbuje się garbnikami roślinnymi. Trzeba więc zapobiec całkowitemu przegarbowaniu ciał białkowych przez mineralne garbniki, gdyż wskutek tego powstają kruche skóry; uważać też trzeba, aby tak długo tylko wystawiać je na działanie mineralnych garbników, aby warstwa wierzchnia ciał białkowych została właśnie zahartowana, podczas gdy dolne warstwy ciał białkowych, słabo lub wcale nie garbowane, garbuje się następnie garbnikami roślinnymi.

Wyżej opisany sposób garbowania, daje,

przy specjalnych warunkach garbowania, nadzwyczaj dobre rezultaty. Przedewszystkiem nie powinna mineralna kąpiel garbująca przekraczać pewnego stopnia stężenia. Według powyższego wystarcza granica np. u soli chromowych około 2% (obliczone na tlenek). Dalej jest ważnem, aby mocno rozcieńczone mineralne kąpiele garbnikowe były dobrze ochłodzone. Wykazano, że mineralne, mocno rozcieńczone roztwory do garbowania należy trzymać o ile możliwości przy 15°C lub mniej, podczas gdy przy garbowaniu zwierzęcych skór należy temperaturę utrzymywać w granicach 25° — 30°C (por. Jettmar, „Moderne Gerbmethode“, str. 171, wydanie Hartlebena).

Trwanie oddziaływania mineralnego roztworu garbnikowego musi, według sposobu podanego w wynalazku, być krótkiem. Przy garbowaniu np. 0,1% roztworem tlenku chromu wystarczy pół godzinne trwanie działania. Gdy się weźmie 0,5% roztwór tlenku chromu, to skóra po półgodzinnem działaniu staje się za twardą. Czas trwania działania musi być w tym wypadku krótszy. Należałoby więc oczekiwać, że przy użyciu bardzo stężonej zaprawy garbarskiej, powierzchnia ciał białkowych twardnieje jeszcze prędzej. Okazuje się, że przy dwuprocentowym roztworze tlenku chromu i trwaniu działania tylko 5 minut warstwy ciał białkowych stają się już za twarde i kruche. Czas trwania pierwszego garbowania zależy także od rodzaju używanych soli chromowych i zapomocą prób można go dla każdej soli ustalić. Trwanie drugiego roślinnego garbowania i stężenie odpowiedniej kąpeli garbującej można dowolnie wybrać. Poleca się używać mocnych roślinnych kąpeli garbnikowych, ponieważ przez to zyskuje się na czasie. Przy garbowaniu skór używa się również soli glinowych, żelaza i rzadkich ziem. Nie nadają się one jednak tak dobrze do tego sposobu jak sole chromowe; pominiawszy że granice stężenia są przy użyciu soli żelaza inne niż przy użyciu soli chromu (można używać mocniejszych stężeń niż przy

chromie); sole żelaza mają tę niedogodność, że przy następującym potem roślinnem garbowaniu dają dwugulusan żelaza czyli tylko czarne produkty.

Przy wykonaniu sposobu postępuje się tak, że tkaninę powleka się roztworem ciał białkowych, a nadmiar usuwa jakimkolwiek znany sposobem. Warstwę tkaniny wkłada się po zakrzepnięciu na krótki czas w ochłodzony, hartujący mineralny roztwór garbujący, poczem się wygarbowywa wyciągiem roślinnym. Ostateczne wykończenie namiastku skóry odbywa się jednym ze znanych sposobów. Można też postępować tak, że najpierw garbuje się roślinnymi garbnikami, a potem hartuje powierzchnie roślinnie wygarbowanych ciał białkowych roztworem soli mineralnych, jak to już było opisane. Tak otrzymane produkty chociaż są zdatne do użytku ale mniej dobre niż skóry przygotowane powyżej opisanym sposobem.

Jako ciała białkowe, mogące być zastosowane przy nowym sposobie, można wymienić błony bakterii, białko drożdżowe, albuminę, klej, mieszaninę tych ciał i t. p.

Roślinny garbnik można zupełnie albo częściowo zastąpić formaliną. Postępuje się najlepiej przytem tak, że stwardniałe mineralnymi garbnikami warstwy ciał białkowych, wkłada się do kąpeli formalinowej o słabem stężeniu. Jeżeli się garbuje w mocnym roztworze formaliny, to materiał traci miękkie wzięcie skóry i przybiera charakter podobny gumie. Jeżeli się użyje stężonego roztworu formaliny to wytwory będą twarde. Używane kąpiele zawierają około 0,3% formaliny. Skóra pozostaje w kąpeli formalinowej przy temperaturze pokojowej dłużej lub krócej, zależnie od grubości skóry stosownie do okoliczności do kilku (12) godzin, poczem obmywa się ją wodą, jak przed włożeniem do kąpeli formalinowej, obrabia się środkami nadającymi giętkość i wkońcu przy wielkim gorącu pod ciśnieniem nadaje się jej ziarnistość. W porównaniu ze sposobem, przy którym używa się roślinnego garbowania, ma zastosowanie

formaliny tę dodatnią stronę, że otrzymuje się jaśniejsze wytwory, ponieważ roślinne wyciągi wywołują zawsze słabo brunatne zabarwienia i wykluczają nadto użycie całego szeregu barwników (np. żelaznych tworzących dwugulusan żelaz.).

Traktowanie formaliną może też poprzedzać garbowanie w mineralnych kąpielach. Może też być formalina dołączona do roślinnej kąpeli garbującej, albo mogą się wyżej obszernie opisane sposoby przygotowania środka zastępującego skórę w mineralnych i roślinnych kąpielach garbujących zakończyć traktowaniem formaliną.

Uproszczenie tego sposobu osiąga się przez to, że naprzód dodaje się do roztworów ciał białkowych roślinne garbniki albo formalinę, środki nadające giętkość i t. d., albo mieszaninę tych ciał, następnie nakłada się ciała białkowe na znane podłoże i po skrzepnięciu poddaje się je stwardnieniu, w mineralnych kąpielach garbujących. Należy unikać nadmiaru garbnika w ciałach białkowych, ponieważ takowy powoduje przegarbowanie t. j. kruchość ciał białkowych. Zwykle próby pozwalają ustanowić każdorazowo granice dla dodawanych ilości roślinnego garbnika, formaliny i t. d. Sposób ten jednak wymaga dodawania środków nadających giętkość także do mineralnej kąpeli garbującej, ponieważ inaczej środki te, dodawane do garbowanej skóry, wylugowują się z takowej przez mineralną kąpiel garbującą.

Dalszy rodzaj wykonania sposobu polega na tem, że na skrzepnięte warstwy ciał białkowych, rozłożone na podłożach, nakłada się roztwory garbujące, zapomocą spryskiwania, rozpylania gąbką, szczotką i t. p., albo rosmarowania ręką lub maszyną i pozostawia się je jakiś czas aż wsiąkną.

Tym sposobem można hartować nie tylko mineralnymi wyciągami garbującymi, ale i wygarbować roślinnymi garbnikami lub formaliną. Można też, wzmiankowane ostatnio garbniki, dodawać do ciał białkowych, i tylko garbniki mineralne nakładać na powierzchnie.

Przy stosowaniu formaliny można obrabiać skórę parami formaliny. Pomijając to, że pracując tym sposobem osiąga się oszczędność na środkach nadających giętkość, ma się znaczne uproszczenie całego sposobu, bo odpadają kąpiele, a prócz tego jest możliwem przeprowadzać cały przebieg przy temperaturze pokojowej, ponieważ i hartowanie mineralnymi garbnikami wymaga tylko niskiej temperatury. Przy tym sposobie pracy skóry nabrzmiewają daleko mniej niż przy sposobie, przy którym stosuje się kąpiele. Dzięki temu umożliwia się ziarnowanie powierzchni stwardniałych warstw ciał białkowych między nakładaniem mineralnych i roślinnych garbników wzgl. formaliny. Środki zastępujące skórę można też tak przygotowywać, że błona wyniesiona na wierzchnie podłoża hartuje się materialnymi garbnikami, a od strony podłoża garbuje się roślinnymi garbnikami, formaliną lub mieszaniną obu. Przy przygotowaniu środka, zastępującego skórę lakierowaną postępuje się w ten sposób, że stwardniałą skórę lakieruje się, potem ziarnuje na tej stronie i nakoniec spryskuje się na odwrotnej stronie roślinnymi garbnikami albo formaliną.

Jako środki nadające giętkość stosuje się glicerynę, mydło, melasę, sole hygroskopijne, oleje i t. p., które miesza się z początku z cia-

łami białkowymi, dodając ewentualnie proszku skórzanego, pokostu, oleju rycynowego, oleju drzewnego, barwnika i t. p. Środki te można dodawać też do kąpiei, o ile się takowe stosuje, albo, po ukończeniu całkowitego garbowania, łączy się z ciałami białkowymi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania surogatu skóry z ciał białkowych, wzgl. podobnych, jak błony bakterji, drożdże, białko, albumina, mieszaniny tych ciał i t. p., tem znamieny, że ciała te hartuje się powierzchownie roztworami mineralnego garbnika (po, albo przed garbowaniem formaliną lub roślinnymi garbnikami dowolnego pochodzenia ewentualnie z dodatkiem formaliny).

2. Sposób według zastrz. 1, tem znamieny, że do ciał białkowych, przed traktowaniem ich mineralnymi garbnikami, dodaje się garbnik roślinny, formalinę lub mieszaninę obu, z równoczesnem dodaniem środków nadających giętkość, jak również proszku skórzanego, pokostu, barwików, oleju rycynowego, oleju drzewnego i t. d.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, tem znamieny, że ziarnowanie zahartowanego ciała białkowego odbywa się między garbowaniem garbnikami mineralnymi i roślinnymi wzgl. formaliną.

**Gesellschaft für Verwertung chemischer
Produkte mit beschränkter Haftung
Kommanditgesellschaft.**

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.