



УКРАЇНА

(19) UA (11) 21178 (13) A

(51)6 C 14 C 1/08, 3/04

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769 XII від 23 XII 1993 рПублікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ШКІР

1

(21) 93111614

(22) 02 04 93

(24) 04.11 97

(46) 27 02 98 Бюл № 1

(47) 04.11 97

(72) Глубіш Петро Андрійович, Кернер Сергій
Мойсейович, Бурмістр Валентин Євсійович,
Шмодіна Галина Федорівна, Мартинівська
Тамара Григорівна, Кістечко Іван Миколайо-
вич(73) Державна академія легкої промисловості
України, Вознесенське виробничо-шкіряне
об'єднання, Товариство з обмеженою
власністю "Колгид"(57) Способ обработки кож, включающий со-
вмещенный процесс пикелевания и первой

2

фазы дубления хромсодержащим белковым гидролизатом и вторую фазу хромового дубления, отличающемся тем, что в качестве хромсодержащего белкового гидролизата используют гидролизат 35-40%-ной концентрации в количестве 3-4% от массы голя, полученный обработкой хромовой стружки смесью серной кислоты и концентрата, представляющего собой смесь органических кислот C1-C4, образованных переработкой сточных вод производства синтетических жирных кислот, с последующей модификацией мочевиной в количестве 2,0-2,5% от массы голя, а вторую фазу хромового дубления ведут на отработанной жидкости после совмещенного процесса пикелевания и первой фазы дубления.

Изобретение относится к кожевенной промышленности и может быть использовано при обработке кож, предназначенных для широкого ассортимента изделий.

Известны различные способы активизации процесса обработки кож, которые заключаются в использовании при пикелевании или на первой стадии дубления моно- и дикарбоновых кислот и их солей или ангидридов, образующих с соединениями хрома комплексные соединения [Авт св СССР № 1051127, 1141114, 1144348, 1286634, 1359304, 1490163, 1546490, 1567636]

Наиболее часто для повышения сорбции и фиксации дубящих соединений хрома

голем используют уксусную, щавелевую, малеиновую, акриловую и фталевую кислоты, их соли или ангидриды. Эти соединения добавляют в пикельный раствор. Введение кислот в пикельный раствор позволяет до 30% экономить хромовый дубитель. Однако данные способы имеют существенный недостаток, а именно, приводят к удорожанию процесса производства кож и загрязнению сточных вод кислотами.

Известен также способ выработки кожевенного полуфабриката, включающий совмещенный процесс пикелевания и первой фазы дубления хромсодержащим белковым гидролизатом и вторую фазу хромового дуб-

(19) UA (11) 21178 (13) A

ления [Авт. св. СССР № 1546490, кл. С 14 С 1/08, 3/06, 1990]. На второй фазе дубления полуфабрикат обрабатывают свежим раствором дубителя. Белковый гидролизат получают из отходов строгания и контурирования кожевенного полуфабриката после первой фазы дубления. При этом для совмещенного процесса пикелевания и первой фазы дубления используют отработанную жидкость после второй фазы дубления. Для пикелевания используют раствор, содержащий 4–6% хлорида натрия, 0,7–0,9% серной кислоты (100%-ной) и 0,3–0,5% хромпика. Белковый гидролизат берут в количестве 0,2–1,0% от массы голя, Способ предусматривает операцию промежуточно-го строгания и контурирования, отходы которой возвращаются в технологическую цепочку и позволяют увеличить температуру сваривания голя до 94–98°C. Однако кроме указанных отходов в процессе обработки кож образуется хромовая стружка после операции дубления, которая также является отходом производства, но в прототипе не используется. Для белкового гидролизата использованы лишь слабо хромированные отходы. Белковый гидролизат получают низкомолекулярным с низким содержанием основного продукта (12–15%), поэтому он плохо закрепляется на коже, кожа не наполненная. Операция промежуточного строгания и контурирования усложняет технологический процесс и на практике из-за трудоемкости, как правило не выполняется.

Таким образом, в основу изобретения положена задача создать способ обработки кож, в котором обеспечивалось бы прочное закрепление белкового гидролизата на кожевенном волокне и осуществлялась бы более полная сорбция хромового дубителя кожей, благодаря чему улучшилась бы наполненность кожи и снизилась бы загрязняемость сточных вод, упростилась бы и сократилась бы общая технология.

Указанная задача решена тем, что в способе, включающем совмещенный процесс пикелевания и первой фазы дубления хромсодержащим белковым гидролизатом и вторую фазу хромового дубления, согласно изобретению, в качестве хромсодержащего белкового гидролизата используют гидролизат 35–40%-ной концентрации в количестве 3–4% от массы голя, полученный обработкой хромовой стружки смесью серной кислоты и концентрата (концентрата НМК), представляющего собой смесь органических кислот C_1 – C_4 , образованных переработкой сточных вод производства синтетических жирных кислот, с последующей модификацией мочевиной в количестве

2,0–2,5% от массы голя, а вторую фазу хромового дубления ведут на отработанной жидкости после совмещенного процесса пикелевания и первой фазы дубления.

Совмещенный процесс пикелевания и первой фазы дубления хромсодержащим белковым гидролизатом 35–40%-ной концентрации, из хромовой стружки и смеси серной кислоты и концентрата НМК, модифицированного мочевиной, являющимся высокомолекулярным продуктом деструкции коллагена, в отличие от прототипа, дает возможность легко поглощаться белковым гидролизату кожей за счет межмолекулярных сил и прочно закрепляться на коже при сочетании с хромовым дубителем на второй фазе дубления, благодаря чему кожа обладает хорошим качеством, наполнена, имеют высокую температуру сваривания при уменьшенном на 25–30% расходе хромового дубителя.

Модифицированный мочевиной белковый гидролизат получали следующим образом: в реактор добавляли 250 мл воды, и в ней растворяли концентрированную серную кислоту удельной массой 1,84 в количестве 2,6–2,85% от общей массы кожевенной хромовой стружки и концентрат НМК в количестве 0,63–1,0% от общей массы хромовой стружки. В полученный раствор добавляли порцию хромовой стружки при жидкостном коэффициенте 0,7–0,8, кипятили при перемешивании в течение 15–20 мин. Затем в образованную реакционную массу при перемешивании и кипении через каждые 20 мин добавляли равными порциями трехкратное количество хромовой стружки. Реакционную массу выдерживали в течение 4 часов до получения однородной массы. В этот раствор добавляли 26 г (2,0–2,5% от массы голя) мочевины и продолжали нагревание реакционной массы при 95–98°C в течение 20–30 минут. Полученный модифицированный мочевиной белковый гидролизат содержит 35–40% основного вещества.

Концентрат НМК для получения белкового гидролизата представляет собой смесь органических кислот C_1 – C_4 , образованных переработкой сточных вод производства синтетических жирных кислот методом азетропной ректификации и последующей очистки полученного продукта от высококипящих, легколетучих и окрашивающих компонентов ректификацией (см. ТУ 38.107–121.84, "Концентрат НМК очищенный").

Концентрат НМК не менее 65% смеси синтетических кислот C_1 – C_4 и не более 35% воды. При этом масляная кислота составляет

от смеси синтетических жирных кислот C_{12} – C_{18} не более 5%, а пропионовая кислота – не менее 5%.

Технология предлагаемого способа обработки кож заключается в следующем: голье, полученное по типовой Методике производства хромовых кожтоваров различных толщин для верха обуви из шкур крупного рогатого скота тяжелых развесов после обезоливания, мягчения и промывки в барабане подвесном обрабатывают пикельной жидкостью, содержащей, %: хлорид натрия 4–6, серную кислоту (100%) 0,7–0,9 и хромсодержащий белковый гидролизат 35–40%-ной концентрации – 3–4. Процесс ведут при ЖК 0,7–0,8 и температуре 23–25°C. Продолжительность обработки 4–6 часов. Затем ведут вторую фазу дубления, для чего на обработанную жидкость подают хромовый дубитель при расходе его 1,4–1,8% от массы полуфабриката при температуре 20–22°C и ЖК 0,7–0,8 в течение 4–5 часов.

Возможно также ведение совмещенного процесса пикелевания и первой фазы дубления жидкостью, содержащей белковый гидролизат в количестве 3–4% от массы голья при указанном выше дальнейшем процессе обработки кож.

Кожки, полученные после первой фазы дубления при контроле их на пропикелеванность дают в обоих случаях результаты, характеризующие полуфабрикат как пропикелеванный.

Это объясняется химической природой используемого белкового гидролизата, имеющего функциональные группы кислот, солей и хрома, влияющих на процесс пикелевания и дубления. Высококонцентрированный белковый хромсодержащий гидролизат обладает однородной вязкой структурой, легко взаимодействует с кожным гольем.

Увеличение расхода белкового гидролизата более 4% от массы голья не влияет на качество кожи, полученной при совмещенном пикелевании и первой фазы дубления, поэтому нецелесообразно.

Уменьшение расхода белкового гидролизата менее 3% от массы голья нецелесообразно, так как возможны участки непропикелеванности голья, снижение наполненности кожи и увеличение расхода хромового дубителя до 2,0–2,2%.

Пример 1 Двоенные вортки крупного рогатого скота до процесса пикелевания обработанные по типовой методике, помещали в барабан, в который подавалась пикельная жидкость, %: серная кислота – 0,8, хлорид натрия – 5 и вода температурой 25°C, ЖК – 0,8. Барабан вращали 2 часа, затем добавили в пикельную жидкость моди-

фицированный хромсодержащий белковый гидролизат в количестве 3% от массы голья, считая на 35%-ную концентрацию основного вещества. Барабан вращали 3 часа. Осуществляли проверку пропикелеванности. pH отработанного раствора 4,0, плотность 1,02, содержание хлорида натрия 4,0 г/л, температура 23°C. На отработанную пикельную ванну с белковым гидролизатом подали 400 л хромового экстракта с содержанием Cr_2O_3 –100 г/л и основностью 40%, барабан вращали 1 час, затем подали вторую порцию хромового экстракта с концентрацией Cr_2O_3 –100 г/л и основностью 40%, вращали барабан 2,5 часа, подачи раствор кальцинированной соды 270 л с ее концентрацией 50 г/л, барабан вращали 1 час. Проверка на "КИП" показала, что усадки нет.

Последующие процессы по типовой методике.

Пример 2. Двоеное голье обрабатывали как в примере 1, только расход модифицированного белкового гидролизата составил 3,5% от массы голья.

Пример 3. Двоеное голье обрабатывали, как в примере 1, только расход модифицированного белкового гидролизата составил 4% от массы голья.

Пример 4. Двоеное голье обрабатывали, как в примере 1, только расход модифицированного белкового гидролизата составил 2,5% от массы голья.

Пример 5. Двоеное голье обрабатывали, как в примере 1, только расход модифицированного белкового гидролизата составил 4,5% от массы голья.

Пример 6. Голье яловки легкой до пикелевания обрабатывали по действующей методике. В барабан после промывки голья набирается вода при ЖК–0,8, температурой 20°C и дозируется модифицированный белковый гидролизат в количестве 3,5% от массы голья. Продолжительность обработки 1,5 часа. По истечении совмещенного пикелевания и первой фазы дубления производится контроль pH отходной жидкости. pH равно 8,0. На отработанную ванну в барабан заливали хромовый экстракт основностью 42%, температурой 22°C при расходе Cr_2O_3 – 1,4% от массы голья, барабан вращали 6 часов. Проверяли полуфабрикат на прокрас и на "КИП". Усадка не образуется. Дальнейшие процессы выполняются аналогично типовой методике.

Пример 7. Голье яловки легкой обрабатывали аналогично примеру 6, только расход модифицированного белкового гидролизата составил 4% от массы голья.

Пример 8. Голье яловки легкой обрабатывали аналогично примеру 6, только рас-

ход белкового модифицированного гидролизата составил 4,5% от массы голяя.

Пример 9. Двойное голье обрабатывали аналогично примеру 1, только модифицированный хромсодержащий белковый гидролизат брали 10%-ной концентрации в количестве 3% от массы голяя.

Пример 10. Голье обрабатывали аналогично примеру 1 при параметрах, соответствующих прототипу: модифицированный хромсодержащий белковый гидролизат брали в количестве 0,2% от массы голяя 10%-ной концентрации.

В таблице представлены показатели, характеризующие полученный кожевенный полуфабрикат и выделанные кожи. Как видно из таблицы, в примерах 1-3 и 6,7, где режимы способа соответствуют заявляемому, выделанные кожи соответствуют требованиям ГОСТ 939-75. При выполнении способа согласно примеров 4,5 и 8, в которых параметры белкового гидролизата меньше (пример 4) или больше (примеры 5, 8) заявляемых, выделанная кожа соответст-

венно не отвечает требованиям ГОСТа или увеличение белкового гидролизата нецелесообразно, так как оно не влияет на свойства готовой кожи. В примере 9 свойства выделанной кожи не соответствуют требованиям ГОСТа, так как концентрация белкового гидролизата очень низкая и не обеспечивает требуемого технологического режима обработки голяя, а в примере 10 параметры соответствуют параметрам прототипа при соблюдении операций заявляемого способа, однако кожи имеют низкое качество, не соответствующее ГОСТу.

Предлагаемый способ выработки кожевенного полуфабриката позволяет расширить ассортимент белковых гидролизатов для обработки кож, получить кожи с высокой термической устойчивостью, при этом достигается экономия дубящих соединений хрома по сравнению с типовой методикой на 20-30%, сокращается процесс обработки кож и уменьшается количество кожевенных отходов по сравнению с известным способом.

Параметры способа и свойства кожи	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Расход модифицированного гидролизата, % от массы голя	3	3,5	4	2,5	4,5	3,5	4	4,5	3	0,2
Расход хромового дубителя на II-й фазе дубления, в % от массы голя	1,75	1,75	1,8	1,8	1,8	1,75	1,8	1,75	1,75	2,0
Концентрация белкового гидролизата, в % в растворе	35	40	40	35	40	35	35	40	10	10
Расход мочевины, в % от массы кожевенного голя	2	2,5	2,5	2	2,5	2,5	2	2,5	2	—
Время обработки кожи при совмещенном пикелевании и I фазы хромового дубления	5	5	4,5	5	4	1,5	1,5	1,5	5	10
Время обработки кожи на II фазе дубления	4,5	4,5	4	4,5	4	6	6	6	4,5	2
Предел прочности кожи при растяжении, 10 МПа	2,6	2,7	2,8	2,3	2,6	2,7	2,6	2,7	2,5	2,3
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	38,9	38,8	40,1	30,7	38,9	38,2	38,6	38,6	29,7	28,
Температура сваривания, °С: после дубления	105	104	105	100	105	102	103	102	98	88
готовой кожи	115	116	118	104	116	104	112	115	102	91
Содержание оксида хрома в коже, в %	4,2	4,8	4,8	4,0	4,8	4,2	4,5	4,8	3,9	3,7

21178

Упорядник	Техред М.Моргентал	Коректор О.Обручар
-----------	--------------------	--------------------

Замовлення 4421	Тираж	Підписне
-----------------	-------	----------

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101