



УКРАЇНА

(19) UA (11) 20603 (13) A

(51)6 C 14 C 1/08; C 14 C 3/00

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

(54) СПОСІБ ВИРОБКИ ШКІРИ

1

(21) 96020716

(22) 26.02.96

(24) 05.08.97

(46) 27.02.98. Бюл. № 1

(47) 05.08.97

(72) -

(73) Ярема Зореслав Петрович, Олійник Микола Миколайович, Журавський Василь Антонович

(57) 1. Способ выработки кож, включающий первое пикелевание голья хлоридом натрия и кислотой, предварительное дубление на отработанной пикельной жидкости соединением алюминия в присутствии формиата натрия и патоки, с последующим повышением основности, строгание с промывкой, повторное пикелевание, основное дубление алюмокалиевыми или алюмоаммиачными квасцами, нейтрализацию, эмульсионное жирование и фиксирующую обработку соединениями алюминия и формиатом натрия, отличающийся тем, что после промывки проводят обработку строганого полуфабриката водной дисперсией полиакрилата или его сополимера, предпочтительно водной дисперсией МБМ-3 и жировой эмульсией, устойчивой к электролитам, при их расходе,

2

соответственно 1,0-1,5% и 4,5-5,5% от массы полуфабриката в течение 30-40 мин, а основное дубление осуществляют кремневой кислотой в течение 2,5-4 часов, при ее расходе 4,5-6,5% в расчете на оксид кремния с последующим добавлением алюмокалиевых или алюмоаммиачных квасцов в количестве 14,0-16,0% от массы строганого полуфабриката и дополнительным введением маскирующих добавок, предпочтительно фталиевого ангидрида и формиата натрия в количестве 0,3-0,4% и 0,5-0,6% соответственно от массы строганого полуфабриката, при этом обработку ведут в течение 1,0-1,5 часа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что основное дубление осуществляют с повышением pH оксидом магния в количестве 2,6-2,8% от массы строганого полуфабриката.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что при фиксирующей обработке перед добавлением солей алюминия дополнительно вводят диоксид титана в количестве 1,0-1,5% от массы строганого полуфабриката и обработку ведут в течение 30-40 мин.

Изобретение относится к кожевенной отрасли легкой промышленности и может быть использовано из кожевенных предприятий, вырабатывающих кожи для верха обуви.

Настоятельная необходимость защиты окружающей среды от экологически вредных промышленных выбросов ставит задачу как очистки отработанных технологических

(19) UA (11) 20603 (13) A

жидкостей, так и разработки новых технологий, предусматривающих исключение использования токсичных химических материалов за счет замены их нетоксичными или более экологически чистыми.

Известен способ выработки кож [Журнал "Leder und Hautemarkt", 1984, № 11, с. 1-4] без применения токсичных соединений хрома, согласно которому мягченное голье пикелюют, после пикелевания и кондиционирования дубят экстрактом мимозы, промывают, строгают, промывают, красят, додубливают соединениями алюминия, нейтрализуют, жируют.

Выполнение операции дубления с дорогостоящим импортным экстрактом мимозы приводит к зависимости выработки кож от дефицитного дорогостоящего дубителя.

Известен способ обработки кож [Журнал "GALCA", 1984, 582, № 5, с. 117-124], по которому промягченное и пропикелеванное голье дубят соединениями алюминия с добавлением вспомогательного препарата Nentrigan MO промывают, отжимают, строгают, кондиционируют посредством обработки сернокислым натрием, затем дубят с использованием экстракта мимозы - 15% и синтетических дубителей RES-3% и Basintan-3%, затем дубят соединениями алюминия - 4% и препаратом Nentrigan MO - 3%, нейтрализуют, красят, жируют.

Использование в процессе дубления 4% специальных алюминиевых дубителей приводит к загрязнению сточных вод после процесса выработки кож.

Известен способ выработки кож для верха обуви без использования соединений хрома, включающий три главных этапа: предварительное дубление, дубление, додубливание. На первом этапе голье после мягчения и промывки подвергают предварительному дублению бесхромовым дубителем "Хромсейвер А-31" в присутствии акрилового синтетического дубителя "лейкотан - 1402". После двоения, строгания, обрезки на втором этапе обработки производят дубление растительными дубителями (мимоза квебрахо, володея сумах) при расходе 15%. На третьем этапе после нейтрализации полуфабриката его додубливают, красят, жируют. При додубливании применяют хромсодержащие синтетические дубители [Журнал "Leather" 1988, 109 с.].

Проведение процесса додубливания хромсодержащими синтетическими дубителями не обеспечивает получение кожи без хромового дубителя.

Известен также способ выработки кож [Авт. св. СССР № 1714930, кл. С 14 С 1/08, 3/04, 3/08, 1990] включающий первое пике-

левание голья хлоридом натрия и кислотой, предварительное дублирование на отработанной пикельной жидкости соединением алюминия в присутствии формиата натрия и патоки, с последующим повышением основности, строение с промывкой, повторное пикелевание, основное дубление алюмокалиевыми или алюмоаммиачными квасцами, нейтрализацию, эмульсионное жирование и фиксирующую обработку соединениями алюминия и формиатом натрия.

Введение в процесс дубления органических дубителей не позволяет получить кожи белого цвета, что приводит к обязательной обработке лицевой поверхности кожи красящими веществами. Ведение процесса дубления с использованием до 15% токсичных синтетических фенолсодержащих дубителей сопряжено с попаданием части фенолсодержащих продуктов в отработанные после дубления сточные воды.

В основу изобретения поставлено задачу создания способа выработки кож путем введения новых операций и выполнения операций основного дубления с введением новых компонентов, позволившего бы обеспечить получение кож белого цвета с сохранением их качества, благодаря чему расширился бы ассортимент полученных кож, исключилось бы использование дефицитных дорогостоящих органических дубителей и загрязнение ими отработанных сточных вод.

Поставленная задача решена тем, что в способе, включающем первое пикелевание голья хлоридом натрия и кислотой, предварительное дубление на отработанной пикельной жидкости соединением алюминия в присутствии формиата натрия и патоки, с последующим повышением основности, строгание с промывкой, повторное пикелевание, основное дубление алюмокалиевыми или алюмоаммиачными квасцами, нейтрализацию, эмульсионное жирование и фиксирующую обработку соединениями алюминия и формиатом натрия, согласно изобретению, после промывки проводят обработку строганого полуфабриката водной дисперсией полиакрилата или его сополимера, предпочтительно водной дисперсией МБМ-3 и жировой эмульсией, устойчивой к электролитам, при их расходе соответственно 1,0-1,5% и 4,5-5,5% от массы полуфабриката в течение 30-40 мин, а основное дубление осуществляют кремниевой кислотой в течение 2,5-4,0 ч, при ее расходе 4,5-6,5% в расчете на оксид кремния, с последующим дублением алюмокалиевых или алюмоаммиачных квасцов в количестве 14,0-16,0% от массы строганого полуфабриката и дополни-

тельным введением маскирующих добавок, предпочтительно фталиевого ангидрида и формиата натрия, в количестве 0,3–0,4% и 0,5–0,6% соответственно от массы строганого полуфабриката, при этом обработку ведут в течение 1,0–1,5 часа.

Целесообразно, чтобы основное дубление осуществляли с повышением основности оксидом магния в количестве 2,6–2,8% от массы строганого полуфабриката.

Целесообразно также, чтобы при фиксирующей обработке перед добавлением солей алюминия дополнительно ввели диоксид титана в количестве 1,0–1,5% от массы строганого полуфабриката и обработку вели в течение 30–40 мин.

Обработка строганого полуфабриката водной дисперсией полимера и жировой эмульсией, модифицирующих коллаген кожи, последующее выполнение основного дубления раствором кремниевой кислоты, с маскирующими добавками: фталиевым ангидридом и формиатом натрия, воздействующих на соединения алюминия, позволяет обеспечить получение качественных кож белого цвета, соответствующих потребительским свойствам кожи, сохраняющих свои физико-механические характеристики во времени, не имеющих стяжки лица.

Водные дисперсии полиакрилатов и их сополимеров применяются как один из компонентов для покрытия кож. В качестве модифицирующего дубителя реагента не использованы.

Водная дисперсия МБМ-3 – это водная дисперсия сополимера метилакрилата, бутадиена и метакриловой кислоты в количестве 3% от массы остальных мономеров [Отделка кож. Под ред. И.П. Страхова, М., "Легкая и пищевая промышленность", 1983]. В качестве водной дисперсии сополимера полиакрилата может быть использована акриловая эмульсия № 1, представляющая собой водную дисперсию полиметакрилата, пластифицированного в процессе полимеризации небольшим количеством дибутилфталата ["Отделка кож". Под ред. И.П. Страхова, М., "Легкая и пищевая промышленность", 1983].

В качестве жировой эмульсии, устойчивой к электролитам, могут быть использованы: паста ВНИИЖ, "Поликс", "Хлосинар".

Паста ВНИИЖ – продукт сульфатирования рыбьих жиров с высоким содержанием 6–7% связанных SO_3 групп с органическим веществом [Левенко П.И. Кочетыгов С.Б., Бабич Н.П. Новое в жировании кож. М., 1982].

"Поликс" – препарат, включающий продукты хлорирования парафинов фракции

C_{10} – C_{18} с содержанием хлора 25–34%, алкилсульфонаты, и неионогенное ПАВ (ТУ 6–01–1270–82)

"Хлосинар" – продукт гомогенизации смеси "Синарса" с хлорпарафинами. "Синарс" – сульфоземульгатор, полученный обработкой газообразным серным ангидридом композиции рыбьего жира с окисленными метиловыми эфирами синтетических жирных кислот и высшими жирными спиртами.

Известно использование раствора кремниевой кислоты в сочетании с альдегидными дубящими соединениями для дубления нижнего спилка [Авт. св. № 369139, кл. С 14 С 1/08, 1972]

Использование кремниевой кислоты для основного дубления лицевых кож из патентной и научно-технической литературы неизвестно.

Параметры способа выработки кож, выходящие за минимальные, не обеспечивают получение белых кож, удовлетворяющих их потребительские свойства. Параметры способа выработки кож, выходящие за максимальные, приводят к нерациональному использованию химикатов, снижению прочности кожи. Проведение операции повышения основности при основном дублении оксидом магния в количестве 2,6–2,8% от массы строганого полуфабриката приводит к постепенному повышению pH рабочего раствора до уровня 3,8–4,2, что обеспечивает температуру сваривания полуфабриката 80–85°C, что также позволяет получить кожи белого цвета с соблюдением их потребительских свойств.

Введение диоксида титана в количестве 1,0–1,5% от массы строганого полуфабриката и обработка в течение 30–40 мин при фиксирующей обработке перед добавлением солей алюминия способствует дополнительному выравниванию белизны кожи, что также позволяет получить кожу с сохранением потребительских свойств.

Способ осуществляется следующим образом. После окончания процессов мягчения и промывки голя бычины легкой проводят первое пикелевание при ЖК-0,6, 20°C, дозировке хлорида натрия 6% и серной кислоты (100%-ной) – 0,5–0,7% от массы голя, продолжительность обработки 1 час. По окончании процесса пикелевания в пикельную ванну последовательно вводят формат натрия 0,5–0,7%, алюмокалиевые квасцы – 4,5–5,5% и патоку 0,5–0,7% от массы голя. Обработку ведут в течение 3–5 часов с последующим добавлением карбоната натрия 0,7–0,9% от массы голя с обработкой в течение 2,5–3 ч до получения

полуфабриката с температурой сваривания 71–75°. Отжатый и строганный (или двоеный и строганный) полуфабрикат после промывки обрабатывается при ЖК-0,8, 40°C, водной дисперсией полиакрилата или его сополимера в количестве 1,0–1,5% и устойчивой к электролитам жировой эмульсией 4,5–5,5% в течение 30–40 мин, подвергается повторному пикелеванию с расходом 4% хлорида натрия и 0,5% серной кислоты в течение 30 мин.

Основное дубление проводится на отработанной пикельной жидкости при дозировке раствора кремниевой кислоты 4,5–6,5% в расчете на SiO₂ в течение 2,5–4,0 часов до полного прокраса полуфабриката с последующим добавлением алюминиево-калиевых или алюминиево-аммиачных квасцов 14–16%, фталиевого ангидрида 0,3%, формиата натрия 0,6% обработкой в течение 1,0–1,5 часа и постепенным повышением pH рабочего раствора до уровня 3,8–4,2 добавлением оксида магния 2,6–2,8% в три приема с интервалом 30 мин до получения полуфабриката с температурой сваривания 80–85°C. Проводят двухкратную промывку при ЖК-2, 35°C в течение 15 мин. Нейтрализацию осуществляют при ЖК-1,2, 35°C, расхода формиата натрия 0,8%, бикарбоната натрия 0,8% в течение 1 часа. pH ванны в конце нейтрализации 4,6–5,2. Промывку проводят при ЖК-2, 50°C в течение 15 мин.

Затем осуществляют эмульсионное жиrowание при ЖК-1,2, 50°C, расходе жирующих веществ 5–7% в течение 1 часа, с последующей дозировкой диоксида титана 1,5% и обработкой в течение 30 мин. Фиксирующую обработку проводят на той же ванне добавлением алюминиево-калиевых или алюминиево-аммиачных квасцов в количестве 2,5–3,0% и формиата натрия 0,6% и обработкой в течение 60 мин. Промывку и последующие обработки осуществляют по технологии производства кож белого цвета хромового метода дубления для верха обуви из шкур крупного рогатого скота.

Для приготовления раствора кремниевой кислоты используется содовый или электродный силикат натрия (ГОСТ 917–41 и 4420–48), который предварительно анализируется на содержание SiO₂ и щелочность (по индикатору метиловому оранжевому). В реактор заливают 10%-ный раствор серной кислоты, расход которой должен превышать в 1,4–1,5 раза содержание щелочи (NaOH) в растворе добавляемого затем силиката натрия (жидкого стекла). Раствор силиката натрия разбавляется водой в соотношении 1:3 и после тщательного перемешивания медленно вводится в реактор с раствором сер-

ной кислоты при непрерывном перемешивании. Приготовленный раствор кремниевой кислоты должен быть прозрачным, значения pH 1,4–1,8. Он используется для основного дубления.

Далее приведены конкретные примеры выполнения способа с использованием голя бычины легкой после двоения (см. таблицу).

В таблице приведены конкретные примеры выполнения предлагаемого способа. Примеры 2–4 имеют параметры, находящиеся в заявляемых пределах, где пример 3 – оптимальный. Примеры 1 и 5 имеют параметры, выходящие, соответственно, за нижний и верхний заявляемые пределы. Пример 6 – прототип.

Из таблицы видно, что кожи в примерах 2–4 по показателям прочности кожи и ее лицевого слоя имеют преимущества по сравнению с кожей примера 5. В примере 5 излишний расход дубителей и других химических реагентов, которые не полностью связываются полуфабрикатом. К тому же, кожи по примерам 2–4 имеют более низкие показатели жесткости, и кажущуюся плотность, чем пример 5 и 1. По примеру 1 кожа не соответствует потребительским свойствам. По прототипу нельзя получить кожи белого цвета, кроме того, расход дефицитного органического дубителя значительный.

Предлагаемый способ позволяет:

исключить использование токсичных соединений хрома;

исключить использование органических дубителей, в том числе токсичных фенолсодержащих синтетических и дефицитных растительных дубителей;

улучшить использование кожевенного сырья (по сравнению с использованием его для кож хромового метода дубления);

улучшить шлифуемость кож;

поскольку используемые дубящие соединения не окрашены, то способ позволяет получить белую кожу, в том числе кожу-велюр, кожу-нубук, отделанную покрывными композициями лицевого и шлифованую кожу, причем для этого вида кож создаются предпосылки для отделки (покровного украшения) в белый цвет при значительном сокращении расхода комплекта отделочных материалов;

существенно сокращается суммарный расход дубителей на основное дубление по сравнению с другими способами бесхромового дубления, при которых, например, только расход органического дубителя составляет 15% от массы строганных кож (по

предлагаемому способу расход соединений кремния составляет до 6,5% в расчете на оксид кремния и соединений алюминия 1,7% в расчете на оксид алюминия);

в отличие от дубления индивидуальной кремниевой кислотой или известных мето-

дов дубления с использованием кремниевой кислоты, обработка кож по предлагаемому способу исключает получение стойких, жестких кож с пороком "стяжка лица", не снижает прочность кожи и ее лицевого слоя.

Параметры конкретного выполнения способа

Наименование операций, вид реагентов, параметры	Примеры					Прото-тип
	1	2	3	4	5	
1-е пикелевание:						
ЖК	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
температура, °C	20	20	20	20	20	20
хлорид натрия, %	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
серная кислота (100%), %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
продолжительность, час	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Предварительное дубление:						
формиат натрия, %	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,6
патока	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6
алюминиево-калиевые или алюминиево-аммиачные квасцы, %	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	5,0
продолжительность, час	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	4,0
карбонат натрия	0,6	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8
или оксид магния, %	0,3	0,4	0,45	0,5	0,6	-
продолжительность, час	4,0	4,0	5,0	6,0	7,0	3,0
температура сваривания полуф., °C	70	72	73	73	73	73
Отжим, строгание, толщина, мм	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
расход матер., % от массы строган. кож						
Промывка:						
ЖК	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура, °C	40	40	40	40	40	40
продолжительность, мин	30	30	30	30	30	30
Обработка водной дисперсией полиакрилата, % в расчете на сухой остаток:						
водной дисперсией МБМ-3	0,5	1,0	1,2	1,5	2,0	-
водной дисперсией № 1	0,5	1,0	1,2	1,5	2,0	-
ЖК	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
температура, °C	40	40	40	40	40	40
Обработка жировой эмульсией, в расчете на 100% жир:						
"поликс"	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	-
"хлосинар"	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	-
продолжительность, мин	25	30	35	40	45	-

Продолжение таблицы

Наименование операций вид реагентов, параметры	Примеры					Прото-тип
	1	2	3	4	5	
Повторное пикелевание:						
хлорид натрия, %	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	6,0
серная кислота (100%), %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
продолжительность, мин	20	25	30	35	40	45
Основное дубление:						
раствор кремниевой кислоты, % SiO_2	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	—
формиат натрия, %	—	—	—	—	—	1,0
сульфит натрия, %	—	—	—	—	—	1,0
синтан БНС, %	—	—	—	—	—	15
продолжительность, час	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	5,0
алюминиево-калиевые или алюминиево-аммиачные квасцы, %	13	14	15	16	17	6
Маскирующие добавки:						
формиат натрия, %	0,4	0,5	0,5	0,6	0,7	0,9
фталевый ангидрид, %	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	—
продолжительность, час	0,5	1,0	1,2	1,5	2,0	1,5
Повышение pH раствора:						
оксид магния, %, в три приема с интервалом 30 мин	2,4	2,6	2,7	2,8	3,0	—
карбонат натрия, %, в три приема с интервалом 30 мин	—	—	—	—	—	1,0
продолжительность, час	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура сваривания полуфабриката, °C	78	82	83	85	85	87
Промывка 1-я:						
ЖК	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура, °C	35	35	35	35	35	35
продолжительность, мин	20	20	20	20	20	20
Промывка 2-я:						
ЖК	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура, °C	35	35	35	35	35	35
продолжительность, мин	20	20	20	20	20	20
Нейтрализация:						
ЖК	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
температура, °C	35	35	35	35	35	35
формиат натрия, %	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
бикарбонат натрия, %	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
продолжительность, мин	60	60	60	60	60	60
Промывка:						
ЖК	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура, °C	50	50	50	50	50	50
продолжительность, мин	15	15	15	15	15	15

Продолжение таблицы

Наименование операций, вид реагентов, параметры	Примеры					Прото-тип
	1	2	3	4	5	
Эмульсионное жирование:						
ЖК	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
температура, °С	50	50	50	50	50	50
жирующие вещества, %	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,0
продолжительность, мин	60	60	60	60	60	60
диоксид титана, %	0,5	1,0	1,2	1,5	2,0	1,5
продолжительность, мин	25	30	35	40	45	30
Фиксирующая обработка:						
алюминиево-калиевые или алюминиево-аммиачные квасцы, %	3,0	3,0	2,75	2,5	2,5	3,0
формат натрия, %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
продолжительность, мин	60	60	60	60	60	60
Промывка:						
ЖК	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
температура, °С	25	25	25	25	25	25
продолжительность, мин	10	10	10	10	10	10
Показатели кожи:						
толщина, мм	1,79	1,80	1,81	1,80	1,82	1,80
предел прочности при растяжении, 10 МПа	1,9	2,2	2,15	2,0	1,8	2,31
прочность лицевого слоя, МПа	1,8	2,1	2,05	1,7	1,3	2,12
удлинение: при напряжении 10 МПа	26,0	28,0	25,0	22,0	20,0	36,7
общее	42,0	48,0	46,0	44,0	39,0	57,7
жесткость на приборе ПЖУ-12М, Н	42	24	27	30	38	27,7
кажущаяся плотность, кг/м ³	689	680	665	669	695	650
белизна поверхности кожи, %	56,0	64,5	65,5	65,6	65,5	-
содержание в коже, % при влажности 0 %:						
зола	10,8	13,2	14,2	15,4	16,5	5,5
оксида алюминия	2,59	3,52	3,80	3,98	4,10	1,79
оксида кремния	7,5	8,9	9,7	10,6	11,6	-
экстрагируемых органическими растворителями	12,4	12,6	12,8	12,9	14,1	10,1
свойства покрывной пленки на коже:						
адгезия: в сухом виде	560	580	570	560	540	575
в мокром виде	180	210	240	230	170	235
устойчивость к многократному изгибу, баллы	3	4	4	4	3	4
устойчивость к мокрому трению, обороты	430	450	420	470	440	445

20603

Упорядник

Техред М.Келемеш

Коректор О.Обручар

Замовлення 4393

Тираж

Підписне

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

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