

Винахід відноситься до легкої промисловості, а саме до способів одержання мінеральних дубителів, які можуть бути застосовані для дублення шкір.

Відомий спосіб одержання хромового дубителя шляхом відновлення сполук хрому (VI) сіркувміщуючими сполуками - відходами хімічних виробництв, при цьому сполуки хрому (VI) попередньо розчиняють в сірчано-кислих відходах, які містять (мас.%) сірчану кислоту 26-48, органічні домішки 0,4 - 1,0, вода все інше, з подальшим додаванням в отриманий розчин сульфідних відходів, які містять (мас.%) бісульфіт натрію 10-20, сульфід натрію 5-15, вода - все інше. Процес відновлення ведуть при нагріванні до температури 95-100°C протягом 0,5-1,0 годин (Патент РФ № 2017824 С 14 С 3/00, С 01 С 37/08, 1994р.).

Реалізація цього способу одержання мінерального дубителя ускладнюється тим, що в процесі синтезу утворюється багатокомпонентна система, а це ускладнює можливість контролю ходу реакції та властивостей продукту, який утворюється.

Відомий спосіб одержання мінерального дубителя шляхом взаємодії розчинів хромпіку та алюмокалієвих галунів в присутності відновника при нагріванні (А.С. № 1447853 С 14 С 3/06, 1988 р.). Як відновник використовують сульфід натрію і процес ведуть протягом 3-4 годин при температурі 50-60°C. У вказаному способі також передбачається використання синтетичного співполімеру метілакрилата, бутілакрилата та метакрилової кислоти.

Мінеральний дубитель, одержаний вказаним способом має дубильні властивості, які проявляються в підвищенні температури зварювання, але не забезпечує необхідне формування структури дерми однаково по всій площі шкіри. Крім того, спосіб передбачає утворення сірчаної кислоти, необхідної для синтезу, за рахунок розчинення алюмокалієвих галунів в гарячій воді, що ускладнює можливість контролю ходу реакції та властивостей продукту, який утворюється, робить процес одержання дубителя більш трудомістким та тривалим.

Недостатнє формування структури дерми в процесі дублення цим дубителем можна пояснити тим, що в процесі окислювально-відновної реакції частина синтетичного співполімеру перетворюється на тверду фазу, що виключає його участь у реакції.

Відомий також спосіб одержання мінерального дубителя (А.С. № 1601123 С 14 С 3/04, 3/06, 1990 р.) шляхом взаємодії розчину хромпіку з відновником та сірчаною кислотою при нагріванні. Як відновник використовують формалін, процес ведуть протягом 1,0-2,0 годин, а одночасно з відновником поступово додають сірчану кислоту, крім того разом з хромпіком розчиняють ще й сульфат алюмінію.

В процесі синтезу дубителя за вказаним способом утворюється багатокомпонентна система, а це ускладнює можливість контролю ходу реакції та властивостей продукту, який утворюється. Крім того, додавання сірчаної кислоти одночасно з відновником викликає різке спінювання суміші, що значно ускладнює дотримання техніки безпеки при одержанні дубителя за вказаним способом.

Таким чином, в основу даного винаходу поставлено задачу розробити спосіб одержання мінерального дубителя, який шляхом використання нового відновника дозволить би забезпечити високу формуючу здатність дубителя при формуванні структури дерми рівномірно по всій площі шкіри при збереженні високої її термостійкості та розширити асортимент дубителів.

Поставлена задача вирішена тим, що в способі одержання мінерального дубителя шляхом взаємодії розчину хромпіку з сірчаною кислотою та відновником при нагріванні, згідно з винаходом спочатку до розчину хромпіку додають сірчану кислоту, а потім відновник, причому в якості останнього використовують колагеновий колоїд, при його витраті 45-60% від маси хромпіку.

Необхідна кількість кислоти зумовлюється числом основності хромових дубителів, що слід отримати. При додаванні відновника до розчину хромпіку і сірчаної кислоти проміжних продуктів утвориться менше, що сприятиме більш швидкому розігріву суміші і інтенсифікує процес відновлення.

Колагеновий колоїд являє собою продукт переробки клейовміщуючих відходів колагену на мездровий клей після окислення згідно Патенту України № 12581 С 14 С 11/00, 1997р. і використовується при наповненні шкір під час проведення фарбувально-жирувальних процесів. Відомостей про використання колагенового колоїду як відновника немає.

Взаємодія розчину хромпіку з сірчаною кислотою в присутності колагенового колоїду при кипінні протягом 1-1,5 годин при витратах колагенового колоїду 45-60 мас.% від маси хромпіку призводить до здійснення окислювально-відновного процесу під час якого відбувається окислювальна деструкція поліпептидних ланцюгів молекул колагену. Деструкція може відбуватись як з утворенням вуглекислоти, так і вільних амінокислот, які можуть проявляти маскувальні властивості, забезпечуючи тим самим високу формуючу здатність дубителя.

Витрата колагенового колоїду як відновника у кількості 45 мас.% достатня для здійснення окислювально-відновної реакції, збільшення витрати дозволяє одержати дубитель з певним ступенем маскування.

Витрата відновника менше 45 мас.% недостатня для протікання окислювально-відновної реакції та одержання хромового дубителя. Збільшення витрати відновника до 60% призводить до подовження процесу одержання хромового дубителя при заявлених межах часу.

Технологія способу полягає в наступному: задану кількість хромпіку розчиняють в гарячій воді температурою 50-60°C. В утворений розчин приливають необхідну кількість сірчаної кислоти, потрібну кількість відновника додають порціями в сухому вигляді при постійному перемішуванні суміші. Процес відновлення проходить при нагріванні суміші до кипіння протягом 1,0-1,5 години. Кінець відновлення визначають по зміні забарвлення розчину з червоно-коричневого до смарагдово-зеленого.

Одержаний дубитель охолоджують, відстоюють протягом 24 годин, при необхідності фільтрують.

Проводять аналіз на вміст оксиду хрому та визначення основності.

Приклад 1.

В реактор, який оснащено мішалкою вводять 100кг хромпіку і при перемішуванні розчиняють його в двохкратній кількості води температурою 50°C. Потім в реактор додають 97,2кг сірчаної кислоти, суміш підігрівають до кипіння та додають порціями 45кг (мас.%) відновника. Процес одержання дубителя від-

бувається протягом 1 години. Кінець процесу спостерігають по зміні забарвлення розчину від червоно-коричневого до смарагдово-зеленого.

Приклад 2.

Реакцію проводять так як у прикладі 1, але одержання дубителя відбувається протягом 1,5 годин при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

- хром пік — 100;
- сірчана кислота, 100% — 97,2;
- колагеновий колоїд — 55;
- вода — 200.

Приклад 3.

Реакцію проводять так як у прикладі 2 при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

- хром пік — 100,
- сірчана кислота, 100% — 97,2;
- колагеновий колоїд — 60;
- вода — 200.

Приклад 4.

В реактор, який оснащено мішалкою вводять 100кг хромпіку і при перемішуванні розчинюють його в двохкратній кількості води температурою 50°C. Потім в реактор додають 97,2кг сірчаної кислоти, суміш підігрівують до кипіння та додають порціями 30кг (мас. %) відновника протягом 1 години, суміш нагрівають іще півгодини, але в зв'язку з тим, що витрачається недостатня кількість відновника, процес відновлення проходить не до кінця, переходу кольору від червоно-коричневого до смарагдово-зеленого не відбувається, а продукт який утворюється не має дубильних властивостей і його не можливо використовувати для дублення шкір.

Приклад 5.

Реакцію проводять так як і в прикладі 2 при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

- хром пік — 100;
- сірчана кислота, 100 % — 97,2;
- колагеновий колоїд — 70,
- вода — 200.

При одержанні дубителя по прикладу 5 витрачають надлишок відновника, внаслідок чого дубитель який утворюється, являє собою в'язку масу, яка погано розчинюється у воді при нормальній температурі. В процесі стояння відбувається подальше загустіння дубителя, що робить неможливим його застосування для дублення шкір.

Дубителі одержані за прикладами 1-3 характеризуються показниками, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1

Найменування показників	По прикладам			Прототип
	1	2	3	
Вміст оксиду хрому, г/л	200	170	210	60
Основність, %	35	33	40	25
pH розчину	3,2	3,0	3,0	2,8

Як свідчать дані таблиці, хромові дубителі за вмістом сполук хрому та значенням основності задовольняють вимогам нормативно-технічної документації і можуть використовуватись для дублення шкір, значення pH розчинів дубителів по прикладах 1-3 вища ніж у прототипі, що значно полегшує коригування pH до значення 3,8 під час процесу дублення.

Одержані дубителі використовували для дублення шкір для верху взуття із сировини великої рогатої худоби за типовою методикою. В табл. 2 наведені показники, які характеризують деякі властивості готових шкір.

Таблиця 2

Найменування показників	По прикладах			Прототип
	1	2	3	
Витрата дубителя, % від маси голини в розрахунку на Cr_2O_3	1,8	1,8	1,8	1,8
Температура зварювання, °C	102	104	104	104
Вміст сполук хрому, % від абс. сухої маси шкіри	5,6	6,0	6,2	2,2
Межа міцності при розтягуванні, МПа	27,8	24,8	34,8	15,3

Межа міцності при появленні тріщин лицьового шару, МПа	23,4	21,3	28,0	14,8
Видовження, % при навантаженні 9,8 МПа	26,5	26,5	32,5	36,9
Видовження при розриві, %	53	54	55	42
Об'ємний вихід шкіри, см ³ /100 г білка	172	178	190	168
Пористість, %	50	66	70	53

Як видно із наведених в табл. 2 даних при однаковій витраті хромового дубителя як по прототипу так і по прикладах 1-3, вміст сполук хрому в зразках по прикладах 1-3 вище ніж у прототипі. Це дозволяє одержати готову шкіру з високими показниками міцності (межа міцності при розтягуванні повинна бути не менше 15МПа), а величина об'ємного виходу шкір по прикладах 1-3 значно більша ніж у прототипі. Підвищення об'ємного виходу шкіри призводить до збільшення виходу шкір по площі, а це дуже важливий показник у діяльності підприємства.

Використання дубителя, одержаного відповідно вказаного способу по прикладу 3 дозволяє отримати міцну шкіру з високою термостійкістю, з добре сформованою структурою з властивостями, рівномірними по всій площі шкіри.

Крім того, використання даного винаходу дозволить утилізувати клейовміщуючі відходи колагену, які в зв'язку з падінням попиту на міздровий клей в теперішній час використовуються не раціонально.