

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

54362

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.X.1964 (P 106 074)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.II.1968

Kl. 28 a, 3

MKP C 14 c

3/28

CZYTELNIA

UKD P. 106 074

Twórca wynalazku: mgr inż. Bolesław Krassowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób garbowania kombinowanego skór

1 Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób garbowania kombinowanego skór bydlęcych, a zwłaszcza podeszwowych, blankowych i technicznych, pozwalający na znaczne skrócenie cyklu wyprawy i porównaniu do dotychczas stosowanych metod bez uszczerbku dla właściwości fizycznych i chemicznych skór.

Znane są sposoby wytwarzania skór spodowych, podeszwowych i blankowych, w których wykorzystuje się właściwości garbujące niektórych soli mineralnych do wstępnego zagarbowania skór, co ułatwia i przyspiesza procesy dogarbowania roślinnego lub roślinno-syntanowego, pozwalając na uproszczenie technologii wyprawy i skrócenie cyklu produkcyjnego. Sposoby te noszą nazwę garbowania kombinowanego mineralno-roślinnego. Często w sposobach garbowania kombinowanego stosowane są do zagarbowania skór zasadowe sole chromu trójwartościowego w postaci brzeczek chromowych.

Znane są również takie sposoby wyprawy kombinowanej, gdzie po zagarbowaniu skór zasadowymi solami chromu trójwartościowego stosuje się dogarbowanie krzemowe przeprowadzane za pomocą roztworów kwasów krzemowych używanych w celu poprawienia jakości i odporności skór na ścieranie.

We wszystkich tych przypadkach garbowanie chromowe, względnie tak zwane chromowo-krze-

2 szeniem golizny w procesie piklowania, co niekorzystnie wpływa na jakość skór gotowych. Konieczność podniesienia zasadowości soli chromowych pod koniec garbowania na drodze stępienia dodatkami sody kalcynowanej lub innych soli alkalicznych jest również niekorzystne dla jakości skór spodowych, ponieważ wpływa ujemnie na przebieg wypełniania kwasami krzemowymi, grożąc powierzchniowym ich związaniem, utrudniając penetrację skóry i przedłużając proces. Dalszą niedogodnością jest konieczność dodatkowej neutralizacji mocnych kwasów w skórze, co stwarza niebezpieczeństwo przealkalizowania warstwy licowej i przedłuża cykl produkcyjny. Wyeliminowanie 15 mankamentów spowodowanych charakterystycznymi właściwościami soli chromowych jest trudne, ponieważ kwasy krzemowe nie posiadają zdolności samodzielnego garbowania.

Powyższe wady i niedogodności usuwa sposób 20 garbowania kombinowanego skór według wynalazku, polegający na tym, że skóry bydlęce ciężkie przeznaczone na podeszwy, po rozmożdżeniu i zwapnieniu w sposób przewidziany dla nich w przemyśle, po normalnej obróbce mechanicznej, 25 odwapniane są całkowicie, a następnie poddawane wstępnemu zagarbowaniu za pomocą brzeczek krzemowej zawierającej mieszaninę kwasów polikrzemowych oraz dodatek kwasu chromowego. Chrom sześciowartościowy dodany do kwasów 30 krzemowych w postaci kwasu chromowego ma

działanie katalizujące na garbowanie krzemowe dzięki zdolności wykształcania włókien kolagenowych skóry i blokowania wolnych zasadowych grup substancji skórnej.

Już 2,4% SiO_2 w postaci brzezki krzemowej o zawartości od 10 do 30 g SiO_2 /litr wody sporządzonej ze szkła wodnego i dodatek kwasu chromowego odpowiadający 1% Cr_2O_3 zapewnia prawidłowy przebieg rzeczywistego garbowania krzemowego potwierdzony bardzo równomiernym rozłożeniem krzemu na całym przekroju skóry i wzrostem jej temperatury skurczu. Oddziaływanie kwasu chromowego na przebieg garbowania krzemowego jest tak korzystne, że pozwala na uzyskanie właściwego stopnia przegarbowania skór krzemem już w ciągu 5—6 godzin. Skóry przegarbowane krzemem poddawane są w świeżej kąpeli działaniu tiosiarczanu w celu zredukowania wprowadzonego do nich kwasu chromowego do związków chromu trójwartościowego.

Zastosowanie dodatków kwasu chromowego do mieszaniny kwasów chromowych nie tylko ułatwia penetrację krzemu, ale pozwala ponadto na wyeliminowanie operacji piklowania, poprzedzającej zawsze dotychczasowe metody garbowania chromowo-krzemowego oraz stępienia i neutralizacji po garbowaniu, ponieważ w drugiej fazie garbowania krzemowego, dzięki redukcji kwasu chromowego tiosiarczanem, **zachodzi jednocześnie** wzrost wartości pH skóry do wartości wymaganej przy dogarbowaniu roślinnym, syntanowym czy roślinno-syntanowym lub mineralnym. Zastosowanie kwasów krzemowych z dodatkiem kwasu chromowego nie tylko racjonalizuje i upraszcza technologię wyprawy, lecz również znacznie skraca cykl produkcyjny, ograniczając czas potrzebny do prawidłowego wygarbowania do 1 doby.

Dalszą zaletą opracowanego sposobu garbowania kombinowanego skór jest możliwość zastosowania do dogarbowania brzeczek roślinnych, syntanowych lub ich mieszanin względnie brzeczek mineralnych o znacznych stężeniach, co zapewnia uzyskanie skór o właściwościach fizycznych odpowiadających skórkom garbowania klasycznego, np. w przypadku skór podeszwowych garbowania kilkumiesięcznego, mimo skrócenia długości całego cyklu produkcyjnego do 21 dni i obniżenia zużycia garbników roślinnych lub syntanowych o około 25%, tj. do 12—18% garbników w przeliczeniu na garbniki 100%-we, a w przypadku skór technicznych chromowych do około 2,25% tlenku chromowego w postaci brzezki chromowej.

Przykład I. Skóry bydlęce przeznaczone na podeszwy, po normalnej obróbce w warsztacie mokrym i ich odwapnieniu oraz słabym i powierzchniowym wyprawieniu, jak to przewiduje dla skór podeszwowych system garbowania mineralno-roślinnego w przemyśle, poddaje się garbowaniu w kąpeli zawierającej: wodę o temperaturze 18—20°C w ilości 150%, mieszaninę kwasów krzemowych zawierającą 2,4% SiO_2 , dodatek kwasu chromowego odpowiadający 1% Cr_2O_3 oraz kwas siarkowy w ilości 1,3%, liczone od wagi goliżny bydlęcej. Mieszaninę kwasów krzemowych i kwasu chro-

mowego wprowadza się w pięciu porcjach co 30 minut każda. Po wlaniu ostatniej porcji obraca się skóry jeszcze przez 4 godziny, po czym pozostawia się je w kąpeli garbującej przez noc.

Następnego dnia przekłada się skóry do świeżej kąpeli zawierającej 150% wody o temperaturze 24°C i wprowadza się 7% tiosiarczanu sodowego rozpuszczonego w 10-krotnej ilości wody i 0,5% kwasu siarkowego rozcieńczonego również w 10-krotnej ilości wody, dozując naprzemiennie oba roztwory w ciągu około 2 godzin, aż do całkowitego zredukowania soli Cr^{VI} i podniesieniu pH kąpeli i skór do wartości od 4 do 4,2, co poznaje się po zielononiebieskim zabarwieniu skór na powierzchni i całym przekroju. Następnie obraca się skóry dodatkowo przez 2 godziny, wyklada na kozły i pozostawia do odleżenia na okres 2 dni.

Po odleżeniu skóry wyżyma się, egalizuje, jeżeli zachodzi potrzeba i dogarbowuje w bębnach garbarskich brzeczkami roślinnymi względnie roślinno-syntanowymi w ciągu 3 dni, stosując kolejno brzezki o stężeniach: pierwszego dnia — 6 do 8°Bé, drugiego dnia — 8 do 10°Bé i trzeciego dnia — 10 do 12°Bé, przy łącznym zużyciu garbników w przeliczeniu na 100%-we około 16—18%. Po dogarbowaniu skóry wykończa się w sposób przyjęty w przemyśle. Długość całego cyklu produkcyjnego wynosi około 21 dni.

Przykład II. Skóry bydlęce przeznaczone na podpodeszwy po normalnej obróbce w warsztacie mokrym i ich odwapnieniu oraz słabym i powierzchniowym wyprawieniu, jak to przewiduje dla skór podpodeszwowych system garbowania mineralno-roślinnego w przemyśle oraz po wygarbowaniu krzemowo-chromowym, jak w przykładzie I, wyżyma się, egalizuje i dogarbowuje w bębnach garbarskich brzeczkami roślinnymi względnie roślinno-syntanowymi w ciągu 3 dni, stosując kolejno brzezki o stężeniach: pierwszego dnia — 6 do 7°Bé, drugiego dnia — 7 do 8°Bé i trzeciego dnia — 8 do 10°Bé, przy łącznym zużyciu garbników w przeliczeniu na 100%-we około 14—16%. Po dogarbowaniu skóry wykończa się w sposób przyjęty w przemyśle. Długość całego cyklu produkcyjnego wynosi około 21 dni.

Przykład III. Skóry bydlęce przeznaczone na blanki, po normalnej obróbce w warsztacie mokrym i ich odwapnieniu oraz wyprawieniu, jak przewiduje dla skór blankowych system garbowania mineralno-roślinnego w przemyśle oraz po wygarbowaniu krzemowo-chromowym, jak w przykładzie I, wyżyma się, egalizuje i dogarbowuje w bębnach garbarskich brzeczkami roślinnymi względnie roślinno-syntanowymi, czy syntanowymi w ciągu 3 dni, stosując kolejno brzezki o stężeniach: pierwszego dnia — 5 do 6°Bé, drugiego dnia — 6 do 7,5°Bé, trzeciego dnia — 7,5 do 9°Bé o zwiększonym udziale garbników miękko garbujących przy łącznym zużyciu garbników w przeliczeniu na 100%-we około 12%. Po dogarbowaniu skóry wykończa się w sposób przyjęty w przemyśle. Długość całego cyklu produkcyjnego wynosi około 21 dni.

Przykład IV. Skóry bydlęce przeznaczone na cele techniczne, po normalnej obróbce w war-

sztaście mokrym i ich odwapnieniu oraz wytrawieniu, jak przewiduje dla skór technicznych system garbowania mineralnego w przemyśle oraz po wygarbowaniu krzemowo-chromowym, jak w przykładzie I, wyżyma się, egalizuje i dogarbuje w bębnach garbarskich w kąpieli o składzie: 100% woda o temperaturze 35°C i 15% brzezczka chromowa zawierająca 150 g Cr_2O_3 w litrze. Dogarbowanie przeprowadza się w ciągu 3—4 godzin, a następnie wyklada skóry na kozły do odleżenia do następnego dnia. Po odleżeniu skóry płucze się, zobojętnia, natłuszcza i wykończy w sposób przyjęty w przemyśle dla skór technicznych. Długość całego cyklu produkcyjnego wynosi około 19 dni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób garbowania kombinowanego skór podszwowych, podpodszwowych, blankowych i

technicznych, **znamienny tym**, że do wstępnego zagarbowania odwapnionej goliżny bydłowej używa się kwasów krzemowych w obecności kwasu chromowego, a do dogarbowania w zależności od przeznaczenia skór, garbników roślinnych syntetycznych, ich mieszanin lub garbników chromowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zagarbowanie goliżny bydłowej przeprowadza się stosując tlenki krzemu i chromu w stosunku jak 2,4 do 1,0 przy najmniejszej ogólnej ilości tlenków 3,4%, licząc na ciężar goliżny bydłowej.
3. Sposób garbowania kombinowanego według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że do dogarbowania roślinnego albo roślinno-syntanowego czy syntanowego stosuje się od 12 do 18% garbników w przeliczeniu na garbniki 100%-we, a do dogarbowania chromowego około 2,25% tlenku chromowego w postaci brzezczki chromowej.



Dokonano jednej poprawki