



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204395
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 14 C 3/02

(22) Přihlášeno 30 11 78
(21) (PV 7883-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 03 82

(75)

Autor vynálezu

DUDA JAROSLAV ing. a FOGARASI JURAJ ing., GOTTWALDOV

(54) Přípravek k maskování chromitých iontů při činění

Tento vynález řeší přípravek k maskování chromitých iontů při činění kolagenových materiálů.

Vyčiňování solemi chromu se nazývá chromočinění. Vyčiňující vlastnosti mají pouze bazické, vodorozpustné soli trojmocného chromu, tedy soli, které mají v molekule skupinu —OH. Lze je odvodit z normálních chromitých solí částečnou neutralizací zásadami, např. louhem sodným. Poměr chromu k aniontu, který se naň váže, se nazývá bazicita.

Chrom tvoří řadu sloučenin, v nichž bývá dvojmocný, trojmocný nebo šestimocný chrom. Ve sloučeninách, jichž se používá k činění, bývá chrom zpravidla trojmocný a na jeho atom bývají kromě molekul vody a hydroxylových skupin často přímo vázány kyselé zbytky, které jsou v komplexu obsaženy jako ionty. Vynikající činičí schopnosti chromitých solí jsou v úzké souvislosti se zvláštní stavbou chromitých solí v komplexu. Trojmocný chrom je ve vodném roztoku stálý v důsledku tvorby bazických sloučenin, jejichž komplexy jeví silnou afinitu ke kožní hmotě. Tyto komplexy chromu jsou v převážné míře bazické sírany chromité. Jen tyto mají činičí schopnosti. Chrom má jedinečnou schopnost tvořit komplexní sloučeniny. To znamená, že kromě nasycení tří hlavních valencí, dovede ještě vytvořit šest tzv. koordinačních

vazeb. Tyto valenční síly jsou mnohem větší než síly, které se vytvoří mezi opačně nabitými ionty, tj. mezi elektrovalenčními silami.

Je známo, že usně činěné jednoduchými bazickými solemi jsou ploché, tedy málo naplněné. Důvod tkví v tom, že tyto komplexy mají velkou afinitu ke kožnímu vláknu a vážou se již v povrchových vrstvách, takže rozdělení chromu v jednotlivých vrstvách není stejnoměrné. Použije-li se k činění redukované břechky, je rozdělení oxidu chromitého stejnoměrnější a tím jsou usně více naplněné. Tento jev lze vysvětlit tím, že při redukci vznikají organické kyseliny, jako mravenčí, a oxálová a ty vstupují do komplexu za vzniku tzv. maskovaného chromitého komplexu.

Chrom lze maskovat také přidáním maskujících chemikálií v počátečních fázích chromočinění, tj. asi 1 hod. po přidání chromité břechky. Maskováním se rozumí snížení aktivity chromitých komplexů vůči reaktivním skupinám kolagenu. Proces probíhá tak, že se vymění aquoskupiny chromitých solí za acidoskupiny, které jsou komplexotvornější. Na jedné straně se stává komplex stabilnější, je méně hydrolyzovatelný a na straně druhé při porovnání reaktivity jednoduchých komplexů s maskovanými, mají maskované chromité soli menší možnost vázání. V důsledku této skutečnosti vniká chrom hlouběji do kůže. Roz-

dělení chromu v celé tloušťce je tedy stejnoměrnější.

V současné době se jako maskující soli pro chromočinění používá mravenčan sodný nebo rovněž přípravky, v nichž se vyskytují aromatické dvojsytné kyseliny s anorganickými solemi, převážně s vodorozpustnými uhlíčitany. Je znám rovněž přípravek, v němž je obsaženo až do 40 hmotnostních procent kyseliny adipové. K podobným účelům byl popsán i přípravek obsahující ve formě komplexní soli nebo kondenzátu směsný polymer, v němž se uplatňuje anhydrid kyseliny maleinové nebo kyseliny itakonové podle DAS 1,469,014. Souhrnně je možno z technického hlediska všem těmto maskujícím činidlům vytknout relativně rychlou odbouratelnost jejich maskujících schopností a z hlediska hospodárnosti pak vysokou cenu, která se negativně promítá do zvýšených výrobních nákladů, také i proto, že vyčerpávání chromitých iontů z činicích břeček není dokonalé.

Tyto nevýhody se podařilo odstranit vyvinutím nového prostředku k maskování chromitých iontů při činění kolagenových materiálů podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 0,1 až 20 hmotnostních procent kyselého uhlíčitanu sodného, 20 až 30 hmotnostních procent kyseliny adipové, 30 až 48 hmotnostních procent kalcinovaného uhlíčitanu sodného a 20 až 30 hmotnostních procent anhydridu kyseliny ftalové.

Technický účinek přípravku podle vynálezu je dán tím, že kyselina adipová s ftalanhydridem vstupují do komplexu chromité soli jako sodné soli a tím příznivě ovlivňují reakční rychlost volných skupin kolagenu $-NH_2$ a $-COOH$. V důsledku nižší reaktivity chromitých komplexů v břečce, nedochází v relativně krátkém časovém rozpětí k navázání chromitých komplexů na kolagen v lícových vrstvách. To má ovšem ten příznivý vliv v činicím procesu, že pronikání „Cr“ do celé tloušťky usně je stejnoměrnější a dokonalejší.

Líc vyčiněné usně je tedy jemnější, hladší a plnější. Useň vykazuje v celé tloušťce stejnoměrnější rozložení chromu. Konečně pak je po činicím procesu v odpadních břečkách méně chromu než v břečkách, u nichž nebylo použito maskujícího přípravku podle vynálezu.

Maskující přípravek podle vynálezu, ve kterém je přítomna kyselina adipová s anhydridem kyseliny ftalové, přechází do komplexu chromitých solí jako sodné soli. Chromité komplexy výše uvedených solí dvojsytných kyselin vykazují velmi dobré činicí vlastnosti.

Maskující přípravek podle vynálezu je bílý prášek. Při rozpouštění ve vodě pění. Probíhá totiž neutralizace kyseliny adipové s přítomnou sodou. Anhydrid kyseliny ftalové je ve studené vodě zcela nerozpustný. Zahříváním roztoku k bodu varu probíhá pozvolná reakce mezi anhydridem kyseliny ftalové a sodou za vzniku ftalátu sodného a kysličníku uhlíčitého. Tyto soli dvojmocných organických kyselin ustupují do komplexu trojmoc-

ného chromu. Maskování, resp. tvorba komplexních chromitých sloučenin je tedy pozvolná. Tato skutečnost má příznivý vliv na kvalitativní ukazovatele finálního výrobku.

Chromité komplexy mají dále vliv na tvorbu větších molekulových celků. Vznikají již při činicím procesu kolageno-chromité komplexy, propůjčující kůži hlavně plnost. Afinita chromitého komplexu ke kůži je tak výrazná, že dochází na základě tohoto jevu k dokonalějšímu vyčerpávání Cr z chromitých břeček.

Kolageno-chromité komplexy vykazují k aniontickým barvivům mírnou afinitu. Tím probíhá pomalejší vázání molekul barviva na kolageno-chromité komplexy a tudíž ke stejnoměrnějšímu vybarvování v obou směrech, tj. plošně i do hloubky.

Příklad 1

Pro přípravu maskujícího přípravku podle vynálezu bylo použito 267,9 hmotnostních dílů kyseliny adipové, 271,6 hmotnostních dílů anhydridu kyseliny ftalové, 306,4 hmotnostních dílů bezvodého uhlíčitanu sodného a 154,1 hmotnostního dílu kyselého uhlíčitanu sodného.

Maskující přípravek pro chromočinění podle vynálezu se připravuje dokonalou homogenizací jednotlivých složek na strojním zařízení určeném pro dokonalou homogenizaci.

Jednotlivé druhy chemikálií se dopraví mechanickou lžicí do homogenizačního zařízení. Homogenizace je ukončena asi po 1/2 hod. Posléze se zhomogenizovaný materiál kontinuálně dopravuje do desintegrátoru k mletí. Takto pomletý a dobře zhomogenizovaný výrobek je plněn do papírových pytlů vyložených PE vložkou po 40 kg.

Příklad 2—3

Složení přípravku podle vynálezu v hmotnostních procentech:

kyselina adipová	29,8	21,4
anhydrid kyseliny ftalové	21,0	29,2
bezvodý uhlíčitan sodný	38,0	48,0
kyselý uhlíčitan sodný	11,2	1,4

Z usní činěných za použití maskujícího přípravku podle vynálezu podle příkladů 1 až 3 byly odebrány zkušební vzorky a po rozstřípnutí vzorků na 4 vrstvy byly nalezeny tyto hodnoty obsahu kysličníku chromitého v jednotlivých vrstvách. Vrstva označená jako první lícová, vrstva označená jako čtvrtá je rubová. Obsah kysličníku chromitého je v hmotnostních procentech. Pro srovnání jsou také uvedeny analogické hodnoty pro usně, které byly činěny chromem za použití obvyklého maskujícího prostředku s obsahem až 40 % kyseliny adipové.

Vrstva	Obsah Cr_2O_3 v % podle vynálezu	Obsah Cr_2O_3 v % obvyklý prostředek
1 (líc)	3,99	3,91
2	4,08	4,06
3	4,14	4,11
4 (rub)	3,88	2,07

Analogické hodnoty při rozstřípnutí zkušebních vzorků na tři vrstvy:

1 (líc)	5,24	5,23
2	4,94	4,69
3 (rub)	4,38	4,18

Jak z uvedených výsledků vyplývá, je obsah kyslíčnicku chromitého při použití maskujícího přípravku podle vynálezu vyšší, než při použití srovnávacího přípravku. Totéž platí i pro případ rozstřípnutí vzorků na 3 vrstvy, i když

v důsledku vyššího zprůměrování hodnot je rozdíl méně výrazný. Výsledky jsou rovněž částečně ovlivněny množstvím nasazené činice břechky, avšak jedná se o provozní zkoušky, které jsou pro konečné hodnocení stavu usní rozhodující.

Obsah kyslíčnicku chromitého v odpadních lázních se pohyboval v rozmezí od 7 do 9 g/l, přičemž při použití maskujícího prostředku podle vynálezu byl výsledek vždy o 5 až 10 % nižší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Přípravek k maskování chromitých iontů při činění kolagenových materiálů, vyznačený tím, že obsahuje 0,1 až 20 hmotnostních procent kyselého uhličitanu sodného, 20 až 30

hmotnostních procent kyseliny adipové, 30 až 48 hmotnostních procent kalcinovaného uhličitanu sodného a 20 až 30 hmotnostních procent anhydridu kyseliny ftalové.