



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43810

Kl. 28 a, 3

Warszawskie Zakłady Garbarskie*)

Warszawa, Polska

Sposób garbowania chromowego skór zwłaszcza na cholewki do obuwia

Patent trwa od dnia 10 października 1959 r.

Wszelkie metody garbowania chromowego, prowadzone obecnie w skali przemysłowej, daje się sprowadzić do trzech zasadniczych systemów, a mianowicie: garbowania jednokąpielowego, dwukąpielowego i będącego kombinacją obu poprzednio wymienionych garbowania półtorakąpielowego.

Dotychczasowe metody garbowania chromowego skór nie zaspakajają jednak wymogów nowoczesnej technologii, dążącej do racjonalizowania procesów, przy możliwie jak najlepszym wykorzystaniu surowca skórzanego i środków użytych do jego wyprawy. Niedoskonałość obecnych metod garbowania chromowego uwiadamia się stosowaniem kilku odrębnych kąpielii w garbowaniu. Na proces garbowania składają się bowiem operacje piklowania, właściwego garbowania i zobojętniania, prowadzone w dwóch, z reguły jednak w trzech od-

dzielnych kąpielach. Wpływa to na zwiększenie pracochłonności, a co najważniejsze utrudnia prowadzenie garbowania w sposób ciągły. Zasadniczą wadą wszystkich dotychczasowych metod garbowania jest ponadto zbyt niskie wykorzystanie soli chromu z kąpeli garbującej, wynoszące z reguły 40 — 60%, a w najlepszym razie osiągające wartość do 75%. Niezadowalające wykorzystanie soli chromowych z kąpeli garbującej, łącznie ze stratami tych soli w czasie płukania skór wygarbowanych przez ich zobojętnianiem, są przyczyną stosowania do garbowania ekonomicznie nie uzasadnionych nadmiarów garbnika chromowego. Stosowane w skali przemysłowej nadmiary tlenku chromowego, konieczne do uzyskania w skórze żądanej zawartości chromu, wynoszą 40 — 100%. Znane są wprowadzone oszczędnościowe metody garbowania chromowego, w których stosuje się niewielki nadmiar soli chromowych, nie zapewniają jednak one otrzymania wysokojakościowych skór, bądź stwarzają konieczność dodatkowego intensyw-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Wiktor Lasek i Józef Janicki.

nego napełniania skór innymi garbnikami, jak np. garbnikami roślinnymi, syntanowymi lub żywcowymi, bądź też stosowania zwiększonych ilości środków natłuszczających.

Dodatkową wadą obecnie stosowanych metod garbowania chromowego jest dość długi czas garbowania skór, a zwłaszcza skór grubych, wynoszący około 40 godzin. Wpływa to na zwiększone zapotrzebowania urządzeń produkcyjnych i podraża koszty wytwarzania skór.

Istotą wynalazku jest nowy sposób garbowania chromowego skór, zwłaszcza na cholewki do obuwia. Polega on na tym, że zamiast procesów pikłowania, właściwego garbowania i zobojętniania, prowadzonych dotychczas w odrębnych kąpielach, stosuje się dwufazowe garbowanie solami chromu w jednej tylko kąpiei. W sposobie według wynalazku w pierwszej fazie wytrawioną goliżnę wstępnie zagarbowuje się w kąpiei zawierającej sól kwasu monochromowego, sole kwasów organicznych i kwas mineralny, po czym w drugiej fazie garbuje solami chromu trójwartościowego, przy czym równocześnie prowadzi się redukcję soli Cr^{VI} użytych do zagarbowania z wykorzystaniem tej reakcji do alkalizowania układu garbującego w stopniu zapewniającym prawidłowe zobojętnienie skór już w trakcie ich garbowania.

W przeciwieństwie do garbowania dwukąpielowego, w którym dopiero przy zachowaniu stosunku równoważnikowego kwas mineralny: dwuchromian = $1 : \geq 1$ odpada konieczność pikłowania skór oraz stosowania dodatków soli obojętnych przeciwdziałających spęcznieniu kwasowemu skóry, w sposobie według wynalazku dzięki użyciu soli kwasu chromowego, kwasu mineralnego oraz soli kwasów organicznych, jak np. jednokarboksylowych kwasów tłuszczowych, dwukarboksylowych kwasów szeregu alifatycznego lub aromatycznego, kwasów aminokarbonowych, aromatycznych kwasów sulfonowych zawierających dodatkowo grupy karboksylowe lub wodorotlenowe, już przy zachowaniu stosunku równoważnikowego kwas mineralny : sól kwasu chromowego : sól kwasu organicznego = $1,0 : \geq 0,5 : \geq 0,5$ odpada konieczność zarówno pikłowania skór jak i stosowania dodatków soli obojętnych. W kąpiei zagarbowującej według wynalazku spęcznieniu kwasowemu skóry przeciwdziała obecność kwasu chromowego oraz soli obojętnych wytwarzających się w wyniku reakcji kwasu mineralnego z solą kwasu chromowego i solą kwasu organicznego.

W drugiej fazie garbowania, prowadzonej w zużytej kąpiei zagarbowującej z zastosowaniem soli Cr^{III} , wykorzystuje się reakcję redukcji związków Cr^{VI} solami kwasu siarkowego lub tiosiarkowego którą prowadzi się w celu stopienia kwasowości układu garbującego w stopniu wymaganym w procesie zobojętniania skór. W przeciwieństwie do garbowania dwukąpielowego lub półtorakąpielowego, w których stopienie i niekiedy zobojętnienie skór uzyskuje się dzięki stosowaniu kosztownych nadmiarów soli kwasu tiosiarkowego, wynoszących około 6 moli tiosiarczanu na jeden mol Cr_2O_3 (zawarty w dwuchromianie użytym do garbowania) w sposóbie według wynalazku ten sam efekt osiąga się przy użyciu zaledwie około 3 moli tiosiarczanu na jeden mol Cr_2O_3 zawarty w soli kwasu chromowego. Wynika to stąd, że sole kwasu chromowego przewyższają w działaniu alkalizującym stosowane dotychczas dwuchromiany, gdyż przy ich redukcji zmniejsza się kwasowość układu garbującego o dwa równoważniki kwasowe więcej na jeden mol przereagowanego Cr_2O_3 niż przy redukcji dwuchromianów. Równoczesna obecność reszt kwasów organicznych zastosowanych w zagarbowaniu, w wyniku ich działania maskującego, powoduje w sposobie według wynalazku dodatkowe stopienie kwasowości układu garbującego i przeciwdziałając strącaniu się wysokozasadowych soli Cr^{III} umożliwia prowadzenie redukcji w zakresach wartości pH osiąganych w procesie zobojętniania skór. Prawidłowe zobojętnienie skór już w procesie garbowania osiąga się według wynalazku przy zastosowaniu zagarbowania jak wyżej i użyciu do garbowania chromowego soli Cr^{III} i soli Cr^{IV} i zachowaniu stosunku równoważnikowego soli Cr^{III} : soli kwasu chromowego, wyrażonego w Cr_2O_3 = $1,0 : \geq 0,1$.

Wstępne zagarbowanie skór w kąpiei — kwas mineralny, sól kwasu chromowego, sól kwasu organicznego — wyeliminowanie zbędnych nadmiarów soli obojętnych w garbowaniu chromowym oraz zobojętnienie skór już w trakcie ich garbowania, zapewniają nadzwyczaj korzystne wykorzystanie soli chromowych z kąpiei garbującej, wyższe o 40 — 80% niż w dotychczasowych metodach garbowania chromowego.

Prowadzenie całego procesu garbowania w jednej tylko kąpiei jest nadzwyczaj ekonomiczne, gdyż upraszcza i skraca ten proces. Przez zainstalowanie do bębna urządzeń pomiarowych i sterujących i sprzężenie ich z do-

zównikami roztworów roboczych, sposób według wynalazku umożliwia pełne zautomatyzowanie procesów wyprawy, od odwapniania do zubożniania skór włączenie i zapewnienie prowadzenie tych procesów w sposób ciągły bez przerzucania skór w fazach pośrednich.

Sposobem według wynalazku, który pozwala na przeprowadzenie garbowania w bardzo krótkim czasie trwającym 4 — 8 godzin, otrzymuje się skóry nadzwyczaj pełne i miękkie, o ścisłym i bardzo gładkim licu, wykazujące bardzo wyrównaną strukturę na całej powierzchni. Te szczególne zalety nowo opracowanego sposobu garbowania zapewniają otrzymanie skór gotowych, których jakość jest o około pół klasy wyższa od uzyskiwanej z zastosowaniem garbowania jednokąpielowego. Zaznacza się ponadto, że sposób według wynalazku pozwala na obniżenie zużycia soli chromowych w garbowaniu o 20 — 40%, środków natłuszczających i dogarbujących o około 50%, a barwników o około 30% bez jakiegokolwiek obniżenia jakości skór gotowych. Sposób ten może znaleźć zastosowanie w produkcji skór bardzo pełnych, o zwiększonej grubości i bardzo wysokiej zawartości soli chromowych w granicach około 7% Cr_2O_3 jak też w garbowaniu oszczędnościowym, umożliwiającym obniżenie zużycia soli chromu w garbowaniu o co najmniej 40%, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej jakości skór gotowych.

Przykład I. Garbowanie zapewniające uzyskanie skór o wysokiej zawartości chromu.

Skóry cielęce po normalnej obróbce w warsztacie mokrym, ich odwapnieniu i wytrawieniu, jak to przewiduje system garbowania jednokąpielowego, poddaje się zagarbowaniu w kąpeli o składzie:

woda	50 — 70%
chromian sodowy	2,0 — 2,5%
mrówczan sodowy	2,0 — 2,5%
kwask siarkowy	1,5 — 1,7%

Zagarbowaną goliznę garbuje się w zużytej kąpeli zasadowymi solami chromowymi, w ilości odpowiadającej zużyciu 2,0 — 2,5% Cr_2O_3 na wagę golizny. W trakcie garbowania solami Cr^{III} przeprowadza się redukcję soli Cr^{VI} za pomocą tiosiarcznanu sodowego lub siarczynu sodowego, stosując do redukcji na każdy mol Cr_2O_3 zawarty w soli kwasu chromowego użytej do zagarbowania 3,1 — 3,3 mola reduktora. Czas garbowania wynosi około 4 godzin. Po przewidzianym okresie odleżenia skór i normalnej ich obróbce mechanicznej, ostrugane skóry płucze się w bębnie obrotowym w strumieniu

bieżącej wody. Wyplukane skóry, bez jakiegokolwiek ich zubożniania, barwi się, następnie natłuszcza, stosując do natłuszczania o około 30 — 50% mniejszą ilość środków natłuszczających od ilości stosowanej do tych procesów w przypadku skór wygarbowanych jednokąpielowo.

Przykład II. Garbowanie chromowe oszczędnościowe.

Skóry bydłce, po normalnej obróbce w warsztacie mokrym, po odwapnieniu i wytrawieniu, zagarbowuje się w kąpeli o składzie:

woda	50 — 70%
chromian sodowy	1,5 — 2,0%
ftalan sodowy	2,0%
kwask siarkowy	1,5 — 1,7%

Zagarbowaną goliznę garbuje się w zużytej kąpeli zasadowymi solami chromowymi, w ilości 1,5% soli chromu w przeliczeniu na Cr_2O_3 na wagę golizny. W czasie garbowania solami Cr^{III} przeprowadza się redukcję soli Cr^{VI} za pomocą tiosiarcznanu sodowego, stosując do redukcji około 3 moli tiosiarcznanu na każdy mol Cr_2O_3 zawarty w soli kwasu chromowego użytej do zagarbowania. Całość operacji garbowania wynosi 4 — 6 godzin. Dalsza wyprawa skór jest taka sama jak dla skór garbowania chromowego jednokąpielowego, z tym jednak że przed barwieniem i natłuszczaniem lub dogarbowaniem roślinnym nie przeprowadza się zubożniania skór.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób garbowania chromowego skór zwłaszcza na cholewki do obuwia, znamieny tym, że skóry poddaje się dwufazowemu garbowaniu solami Cr^{VI} i solami Cr^{III} w jednej tylko kąpeli z wyeliminowaniem piklowania i zubożniania skór, przy czym w pierwszej fazie skóry zagarbowuje się w kąpeli zawierającej sól kwasu chromowego, sól kwasu organicznego i kwas mineralny, a w drugiej fazie garbuje solami Cr^{III} , przy czym równocześnie prowadzi się redukcję związków Cr^{VI} solami kwasu tiosiarkowego lub siarkowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zagarbowanie prowadzi się przy zachowaniu stosunku równoważnikowego kwas mineralny : sól kwasu chromowego : sól kwasu organicznego = 1 : $\geq 0,5$: $\geq 0,5$.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako sole kwasów organicznych stosuje

się sole kwasów jednokarboksylowych alifatycznych, dwukarboksylowych kwasów szeregu alifatycznego lub aromatycznego, kwasów aminokarbonowych, aromatycznych kwasów sulfonowych zawierających dodatkowo grupy karboksylowe lub wodorotlenowe.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że reakcję redukcji związków Cr^{VI} solami kwasu tiosiarkowego lub siarkawe-

go przeprowadza się przy zachowaniu stosunku równoważnikowego soli Cr^{III} do soli kwasu chromowego w przeliczeniu na $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1,0 : \geq 0,1$, przy czym zostaje wyeliminowane zubożenie skór.

Warszawskie Zakłady
Garbarskie

Zastępca: mgr inż. Aleksander Zetel
rzecznik patentowy