



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 523

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 29 12 83  
(21) PV 10098-83

(51) Int. Cl.<sup>1</sup>  
C 14 C 3/06

(40) Zveřejněno 16 04 85  
(45) Vydáno 01 11 87

(75)  
Autor vynálezu

GALATÍK ANTONÍN ing.CSc., OTROKOVICE,  
BLAŽEJ ANTON prof.ing.DrSc., BRATISLAVA,  
MÜLLEROVÁ ANNA ing.CSc., GOTTWALDOV

(54)

Způsob chromočinění koží a kožešin

Podstata řešení je v tom, že holina po odvápnění, moření a piklování se činí chromitými sloučeninami při teplotě vyšší než je teplota skelného přechodu, ale o 3 až 5 °C nižší než je teplota smrštění kožného kolagenu v daném prostředí. Uvedenou teplotu lze dosáhnout ohřátím kapaliny použité při přípravě piklující a/nebo činicí lázně nebo během činění pomocí přiváděné páry, respektive čerpáním činicí lázně přes tepel výměník.

Vynález se týká způsobu chromočinění koží a kožešin při vhodné volené teplotě činící lázně.

Chromočinění je nejdůležitější metodou při výrobě usní a kožešin. V současnosti se provádí za nižších teplot, ležících obvykle v intervalu 20 až 30 °C. Vyšší teploty se běžně nepoužívají, zřejmě hlavně pro riziko možného přiblížení k transformační teplotě, při které nastává přeměna kolagenu na amorfni želatinu. Tato přeměna je nevratná a modifikovaný stav želatiny není vhodný pro účely výroby usní a kožešin. Transformační teplota, respektive teplota při níž nastává první pozorovatelná změna, tzv. teplota smrštění  $T_s$ , leží u nativního nezbotnalého kolagenu většiny koží v okolí 60 °C. V kyselém prostředí, ve kterém se činí, je teplota smrštění snížena na asi 40 až 50 °C podle poměru kyselosti a způsobu předešlého opracování. Navíc je známo, že při dlouhodobém zahřívání dochází k transformaci kolagenu na želatinu i při teplotách nižších, než je teplota smrštění. V koželužské praxi je známo používání vyšších teplot při chromočinění, ovšem toto se provádí až v konečné fázi procesu nejčastěji přidavkem horké vody a má za účel hydrolyzovat chromité komplexy místo použití alkalických prostředků při tzv. otupování. Takové postupy popsali Rickly, Lee, Whiten v J.Soc. Leather Trade Chem. 51, 385, /1967/, 53, 20, /1969/ a Heideman, Bresler v časopise Das Leder 12, 69 /1961/. Výsledkem studie o vlivu teploty na kinetiku síťování kolagenu chromitými komplexy bylo nyní zjištěno, že zvýšení teploty se velmi příznivě projevuje na síťujícím procesu.

Podstatou vynálezu je tedy způsob chromočinění koží a kožešin, který se vyznačuje tím, že holina po odvápnění, měření a piklování se činí chromitými sloučeninami při teplotě vyšší než

je teplota skelného přechodu, ale o 3 až 5 °C nižší, než je teplota smrštění kožního kolagenu v daném prostředí.

Nejdůležitější je vliv na obsah využitelných reaktivních skupin kolagenu kůže. Tento jev se dá vysvětlit zvýšením pohyblivosti molekulárních úseku polypeptidických řetězců, neseucích vedlejší řetězce s karboxylovými skupinami. Ukázalo se, že v okolí teploty 38 až 40 °C nastává v kolagenu charakteristická strukturní transformace druhého řádu. V této přeměně zůstává krystalická trojhelikální kolagenová struktura, ale umožňuje se volnější vibrační i rotační pohyb molekulárních segmentů a zvláště vedlejších řetězců. Tato přeměna má charakter tzv. teploty skelného přechodu. Větší volnost segmentů umožňuje vznik většího počtu konfigurací, a tedy i větší statistickou pravděpodobnost vytvoření dvojbodového můstku, tedy příčné zesíťování kolagenu chromitým komplexem. Toto síťování, vedoucí ke stabilizaci trojhelikální kolagenové struktury, je hlavním účelem všech způsobů činění. Teplota skelného přechodu kolagenu je závislá i na stupni kovalentního zesíťování a proto stoupá v průběhu činění. Stanovení této teploty je možné ze zlomu na závislosti některé deformační vlastnosti kolagenu na teplotě.

Na obrázku 1, znázorňujícím vliv teploty na rychlost vytváření příčných vazeb, je ukázán výrazný vliv teploty na rychlost vytváření příčných vazeb v kolagenu při chromečinění. Vzrůst množství využitelných reaktivních skupin, které mohou participovat při tvorbě příčné vazby prostřednictvím chromitého komplexu, je úměrný vzrůstu teploty chromečinění. Je to ukázáno na obrázku 2, který znázorňuje počet celkového množství příčných vazeb na mol trope-kolagenu v závislosti na teplotě činění. Provádíme-li činění za teplot vyšších, než je teplota skelného přechodu, zvláště v přítomnosti kaustického magnezitu jako otupujícího prostředku a v přítomnosti látek katalyzujících výměnu ligandu chromu /např. kovevý hořčík, hliník, zinek atd./, dochází k velmi rychlému vzrůstu teploty smrštění. Je tedy vyloučen nepříznivý vliv dlouhodobého ohřevu na pokles teploty smrštění. Toto umožňuje bezpečný a rychlý proces chromečinění, vyznačující se velmi dobrou hydrotermální sta-

bilitou vyčiněného kolagenu a zlepšeným využitím chromitých sloučenin. Ohřev činicí kapaliny je možný již brzy po začátku činění na relativně vysokou teplotu 60 až 80 °C. To je možné provést jednak předehrátím kapalin použitých při přípravě piklovacího a činicího roztoku, jednak postupným zvyšováním teploty během činění pomocí tepelných výměníků s okruhem čerpadla, nacházejících se uvnitř nebo vně činicí nádoby, respektive při hříváním ostrou parou nejlépe v prostoru jalového dna v činicí nádobě. Rychlost ohřevu je však nutno přizpůsobit změnám  $T_s$  zejména na počátku činění. Teplota lázně se nemá přiblížit více než 3 °C, nejlépe však 5 °C k teplotě smrštění kolagenu v daném prostředí. Vhodné je použít programovaný regulační obvod, řídící rychlost ohřevu. Konečná teplota na níž se ohřev ukončí, bude záviset na ekonomických uvahách a může mít velikost např. 50 až 85 °C. Je-li prováděno tzv. sameotupování kaustickým magnezitem a katalýza, může teplota vystoupit na tuto maximální hodnotu již po 15-40 minutách od začátku činění.

Způsobem podle vynálezu se umožňuje dosáhnout vyšší obsah příčných vazeb v činěném kolagenu, a tím vyšší odolnost výrobních usní k teplotám.

#### Příklad 1

Odvápněná a vymořená holina se pikluje v ohřátém roztoku, jehož teplota poněkud závisí na složení piklu a leží v intervalu 30 až 53 °C. Doba piklování se zkrátí asi na jednu polovinu doby používané u studených piklů. V ohřáté piklovací lázni se provádí činění chromitými sloučeninami, v množství odpovídajícím 2-2,4%  $Cr_2O_3$  na holinovou váhu. Doba činění je 2-6 hodin, podle druhu holiny a způsobu otupování.

#### Příklad 2

Odvápněná, vymořená a běžným způsobem piklovaná holina se činí chromitými solemi, v množství odpovídajícím 1,6-2,4 %  $Cr_2O_3$  na holinovou váhu. Současně se přidá hliníkový prach v množství 1 g/l a kaustický magnezit v množství 0,3-0,7 % na holinovou váhu. Během činění se postupně zvyšuje teplota činicí lázně je-

jím ohřevem čerpáním přes tepelný výměník. Rychlost ohřevu je 1 °C za minutu, takže po 50 minutách činění má lázeň teplotu asi 75 °C. Na této teplotě se ohřev zastaví a v činění se pokračuje 1-2 hodiny. Po této době jsou usně dobře přečiněny a je možné je dále zpracovávat bez dalšího zaležení.

### Příklad 3

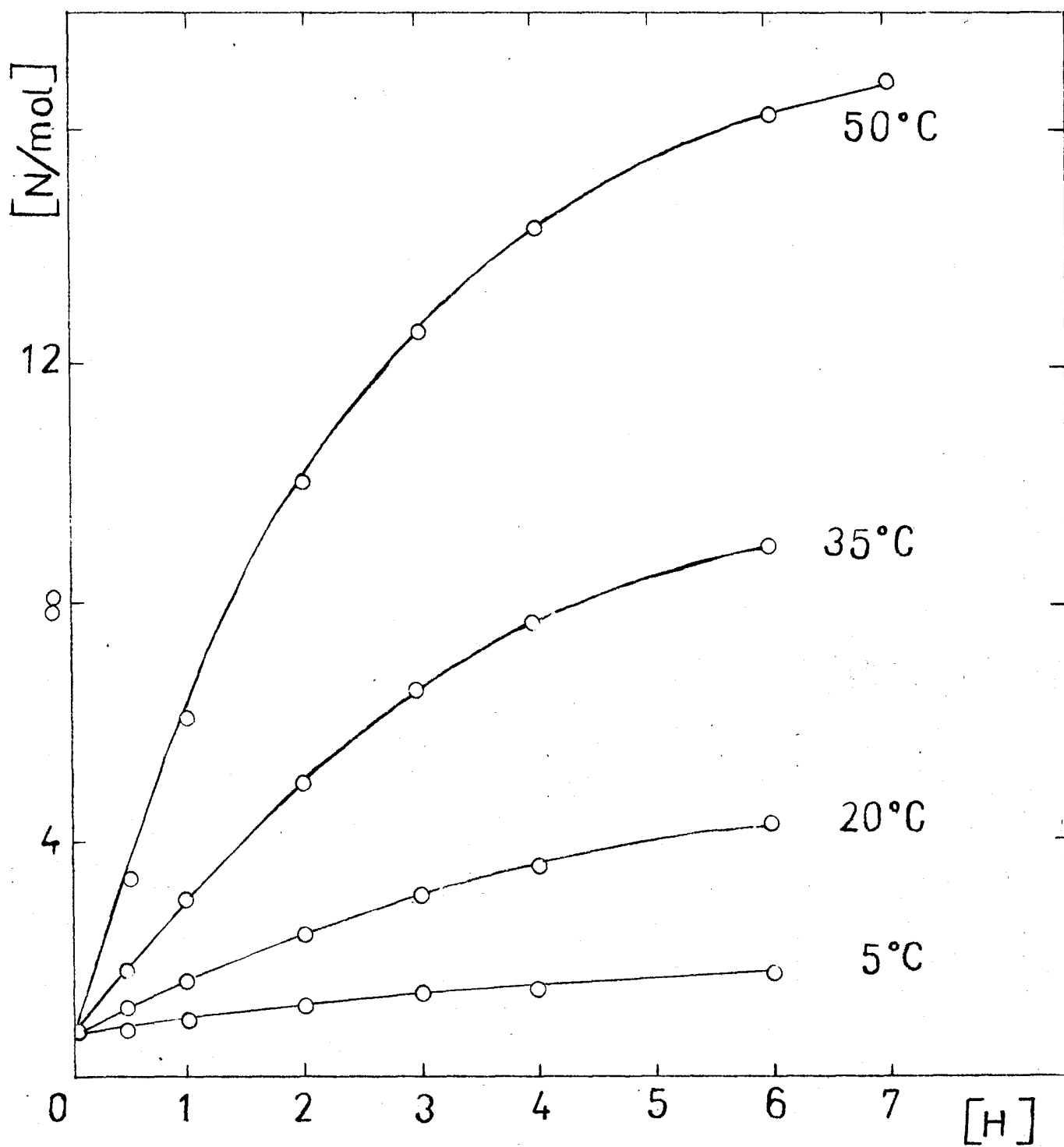
Odvápněná, vymořená a běžným způsobem piklovaná holina se činí chromitými solemi ekvivalentními 1,6-2,2 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na holinovou váhu v přítomnosti 0,4-0,6 % kaustického magnezitu, po dobu 30 minut. Po této době se zavedením ostré páry nebo čerpáním lázně přes tepelný výměník ohřeje činicí roztok na teplotu 65 °C. V činění se pak pokračuje 2-3 hodiny. Po této době se usně i silnější druhy kovězin dobře vyčiní a mohou se bez zaležení dále zpracovávat.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

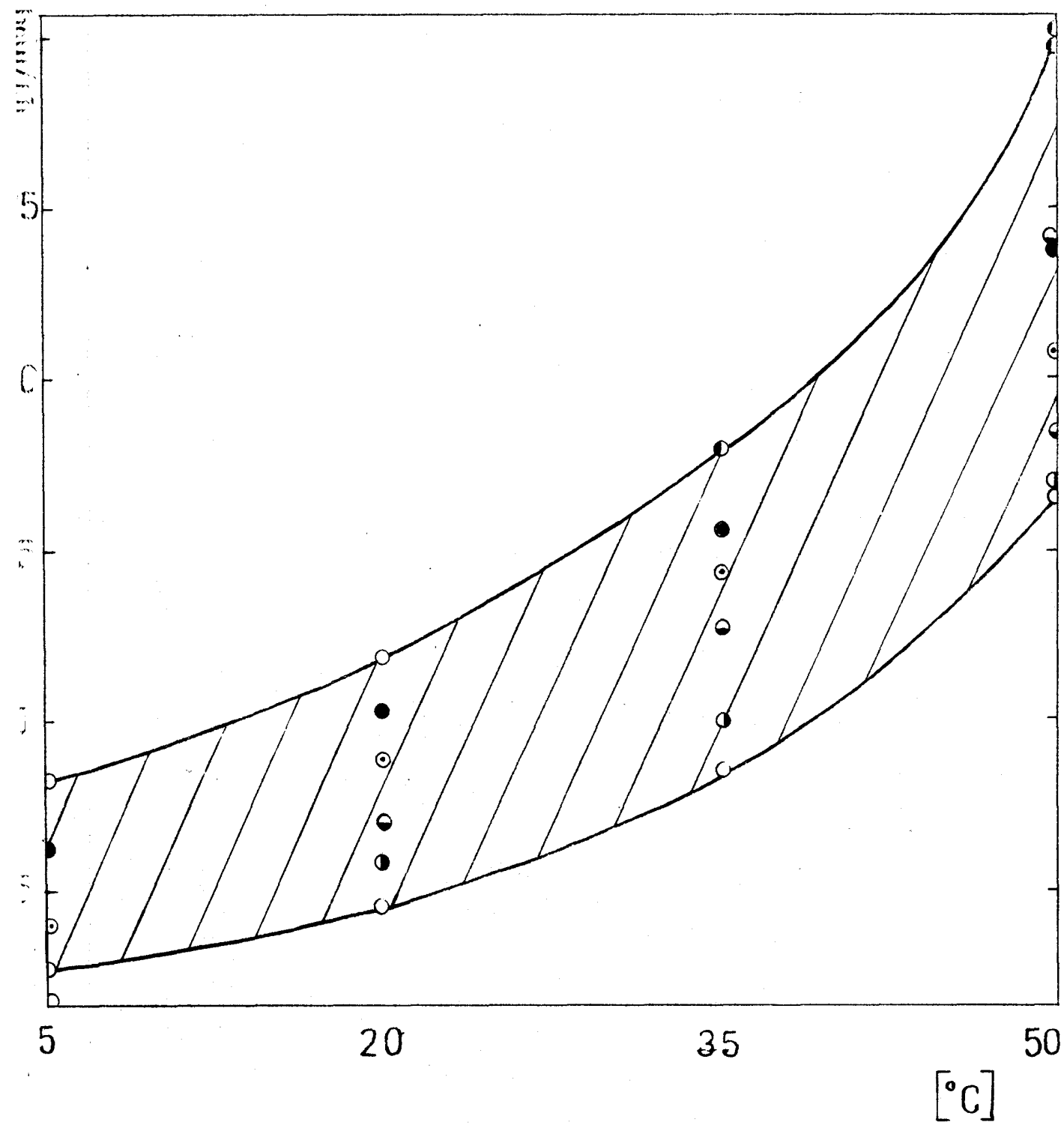
238 523

1. Způsob chromečinnění koží a kožešin, vyznačující se tím, že helina po odvápnění, moření a piklování se činí chromitými sloučeninami při teplotě vyšší než je teplota skelného přechodu ale o 3 až 5 °C nižší než je teplota smrštění kožního kolagenu v daném prostředí.
2. Způsob chromečinnění podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedenou teplotu lze dosáhnout ohřátím kapaliny použité při přípravě piklující a/ nebo činnicí lázně.
3. Způsob chromečinnění podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že uvedenou teplotu lze dosáhnout během činnění pomocí přiváděné páry, nebo čerpaním činnicí lázně přes tepelný výměník.

2. výkresy



Obr. 1



Obr. 2