



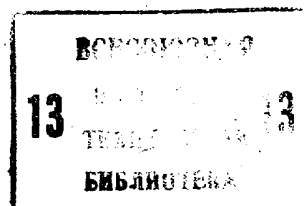
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1100317 A

з (50) С 14 С 9/02, 9/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3497614/28-12

(22) 04.08.82

(46) 30.06.84. Бюл. № 24

(72) В.Г. Сучков, Ф.В. Миронов,
Б.М. Цвайгенбаум, Э.С. Арустамян,
В.И. Тамонов, Л.Д. Купченко, З.Л. Петрова,
Н.В. Федорцова и К.Ш. Сантгалеев

(71) Центральный научно-исследовательский институт кожевенной-обувной промышленности

(53) 675.074.3(088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 720019, кл. С 14 С 9/04, 1980.

(54)(57) СПОСОБ ЖИРОВАНИЯ И ГИДРОФОБИЗАЦИИ КОЖ путем обработки полуфабриката кож жирующим составом с последующим додубливанием минеральным дубителем, отличающийся тем, что, с целью улучшения гидрофобных свойств кожи, обработке

подвергают полуфабрикат кожи с рН 8-8,5 продуктом, выбранным из группы:

продукт, полученный окислением непредельных жирных кислот $C_{18}H_{30-34}O_2$ кислородом воздуха при 145-155°C до иодного числа 40-58,5 и последующей нейтрализацией водным раствором смеси аммиака и водорастворимого спирта до рН 8-9;

продукт, полученный окислением синтетических предельных жирных кислот фракции $C_{10}-C_{20}$ кислородом воздуха при 120-135°C и последующими нейтрализацией полученной массы раствором аммиака до рН 8-9 и кислотного числа 90-110 и добавлением жирующих разбавителей, а перед додубливанием воздействуют на кожи буферным раствором: фталевым ангидридом или смесью бисульфита и сульфата натрия в количестве соответственно 0,75-1,0%, или 2-3% и 2-3% от массы кож.

(19) SU (11) 1100317 A

Изобретение относится к жированию и гидрофобизации кож и может быть использовано в кожевенной промышленности для придания кожах высокой гидрофобности и износостойкости.

Известен способ жирования и гидрофобизации кож путем обработки полуфабриката жирующим составом с последующим додубливанием минеральным дубителем, в частности раствором алюминевых квасцов [1].

Недостатком указанного способа является то, что жирующий состав содержит большое количество синтетических жирных кислот, которые при обработке алюминиевыми квасцами только частично переходят в нерастворимые мыла, а в значительной части остаются в свободном состоянии и из-за низкой температуры плавления способны мигрировать на поверхность кож в процессе их сушки, а также сушки изделий из кожи. Это способствует возникновению жировых налетов на готовых кожах, которые снижают их качество.

Целью изобретения является улучшение гидрофобных свойств кожи.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу жирования и гидрофобизации кож путем обработки полуфабриката кож жирующим составом с последующим додубливанием минеральным дубителем, обработке подвергают полуфабрикат кожи с pH 8-8,5 продуктом, выбранным из группы:

продукт, полученный окислением непредельных жирных кислот $C_{18}H_{30}O_2$ кислородом воздуха при 145-155°C до иодного числа 40-58,5 и последующей нейтрализацией водным раствором смеси аммиака и водорастворимого спирта при pH 8-9;

продукт, полученный окислением синтетических предельных жирных кислот фракции $C_{10}-C_{20}$ кислородом воздуха при 120-135°C и последующими нейтрализацией водным раствором аммиака до pH 8-9 и кислотного числа 90-110 и добавлением жирующих разбавителей, а перед додубливанием воздействуют на кожи буферным раствором: фталевым ангидридом или смесью бисульфита и сульфата натрия в количестве соответственно 0,75-1,0% или 2-3% и 2-3% от массы кож.

Буферные растворы корректируют величину pH кожи, обеспечивая при

последующем додубливании глубокое проникновение минеральных дубителей в толщу кожи и равномерное связывание их по всей толщине кожи.

Особенностью предложенного способа является необходимость предварительного получения продукта, предназначенного для жирования и гидрофобизации кож. Этот продукт получают следующим образом.

Получение продукта из непредельных жирных кислот.

В реактор емкостью 1,5 м³ при помощи вакуума 200-400 мм рт.ст. загружают 720 кг Олеина "В" или смесь (Олеина "В" - 360 кг и 360 кг жирных кислот таллового масла марки А, Б, В, ПЛ). Олеин "В" предварительно нагревают до 34-40°C. Включают подачу воздуха и содержимое реактора медленно нагревают до 145-155°C при непрерывном перемешивании мешалкой. Подачу воздуха контролируют по ротаметру.

После окисления в течение 4 ч при той же температуре отбирают пробу реакционной массы на определение иодного числа, которое должно быть в пределах 40-58,5 г иода на 100 г жира. При достижении указанного иодного числа отключают обогрев и реакционная масса охлаждается до 45-55°C.

В реакционную массу при непрерывном перемешивании мешалкой (малой струей) вводят смесь водного аммиака (25%) 252 кг, предварительно разбавленного до 14%-ной концентрации и 122 кг технического этилового спирта. Нейтрализацию и разбавление массы ведут до pH 8-9. В случае получения pH менее 8 в реактор загружают дополнительное количество аммиака порциями по 5-10 кг и перемешивают до достижения заданного pH.

Получение продукта из синтетических предельных жирных кислот.

В реактор емкостью 2,5 м³ при помощи вакуума 500-600 мм рт.ст. загружают 720 кг синтетических жирных кислот фракций $C_{10}-C_{20}$, предварительно нагревают до 60°C. Включают подачу воздуха и содержимое реактора нагревают до 120-135°C при непрерывном перемешивании мешалкой.

После окисления в течение 4 ч реакционную массу охлаждают до 60-70°C и при подаче воздуха и непрерывном

перемешивании мешалкой постепенно (малой струей) в течение 3 ч вводят водный аммиак (25%-ный) в количестве 64 кг, предварительно разбавленный до 14%-ной концентрации. Нейтрализацию ведут до pH 8-9 и кислотного числа 90-110. В случае получения pH менее 8 в реактор загружают дополнительное количество аммиака порциями по 5-10 кг и перемешивают до достижения необходимого pH.

В полученный готовый продукт вводят жировые разбавители: 180 кг рыбьего или шерстного жира, 180 кг соапстока, считая на жирные кислоты, и 120 кг минерального масла. Смесь тщательно перемешивают.

Полученный продукт используют для жирования и гидрофобизации кож следующим образом. (Ж.К. и расход материалов указаны из расчета от массы кож после строгания).

Кожу преимущественно хромового метода дубления после строгания на требуемую толщину тщательно промывают. Для обеспечения pH кожи 8-8,5 осуществляют ее нейтрализацию Ж.К. - 0,5. Температура воды 35-45°C. Дозируют 1,5-2% формиата натрия. Продолжительность обработки 24-30 мин. Дозируют 1,5-2% аммиака (25%-ного), разбавленного водой в соотношении 2:1. Продолжительность обработки 30-40 мин. Контроль степени нейтрализации производят индикаторами. pH среза кожи должен быть в указанных пределах.

Жирование и гидрофобизацию производят на отработанной после нейтрализации ванне. Дозируют жирующего продукта 4,5% для одежной кожи и 5-8% для обувной, считая на активное вещество. Продолжительность обработки 60-80 мин до полной отработки жирующего состава. Крашение (при необходимости) дозируют 1,5-2% анилиновых красителей. Продолжительность крашения 25-40 мин. Корректирование pH ванны перед додубливанием проводят путем воздействия на кожу буферным раствором, для этого в барабан дозируют фталевый ангидрид в количестве 0,75-1,0%, предварительно обработанный горячей водой, или смесь бисульфита натрия 2,0-3,0% и сульфата натрия 2,0-3,0%. Продолжительность обработки 10-15 мин. Додубливание хромовым дуби-

телем основностью 33-36% в количестве 1,5-2,0%, считая на оксид хрома, или дубящими соединениями циркония, титана в таком же количестве. Продолжительность обработки 60-80 мин.

Для некоторых видов кож можно проводить обработку органическим дубителем, который дозируют в количестве 2,0-3,5%, считая на таниды и дубящие.

Промывка кож водой 25-30°C 20-30 мин.

Сушка кож на вакуумной сушилке в 2 стадии с промежуточной пролежкой и тяжкой на машине.

Отделка кож с сохранением натуральной лицевой поверхности казеиновыми или казеино-эмульсионными красками.

Пример 1. В барабан на промытый и нейтрализованный до pH 8-8,5 полуфабрикат, идущий на производство обуви, дозируют 8% жирующего продукта, считая на активное вещество. Продолжительность обработки 80 мин. В отработанную ванну (при необходимости) добавляют 2% анилинового красителя. Продолжительность крашения 40 мин. Затем добавляют 1% фталевого ангидрида, предварительно обработанного горячей водой, или смесь 3% бисульфита натрия и 3% сульфата натрия. Продолжительность обработки 20 мин. Далее в эту же ванну дозируют 2% хромового дубителя, считая на оксид хрома, основностью 33-36%. Продолжительность обработки 80 мин. Затем загружают органический дубитель в количестве 3,5%, считая на таниды и дубящие. Продолжительность обработки 60 мин. В завершение процесса производят тщательную промывку кож.

Пример 2. Процессы выполняют аналогично примеру 1, но вместо хромового дубителя дозируют 2% циркониевого дубителя, считая на двуокись циркония. При этом обработку органическими дубителями не производят.

Пример 3. Процессы выполняют аналогично примеру 1, но вместо хромового дубителя дозируют 2% титанового дубителя, а обработку органическим дубителем не производят.

Пример 4. На промытый и нейтрализованный до pH 8-8,5 полуфабрикат, идущий на изготовление обувной

кожи, дозируют 6,5% жирующего продукта, считая на активное вещество. Продолжительность обработки 70 мин. Добавляют (при необходимости) 1,75% анилинового красителя. Продолжительность обработки 30 мин. В отработанную ванну дозируют 0,88% фталевого ангидрида, предварительно обработанного горячей водой, или смесь 2,5% бисульфита натрия и 2,5% сульфата натрия. Продолжительность обработки 15 мин. Далее в эту же ванну дозируют 1,75% хромового дубителя, считая на оксид хрома основностью 33-36%. Продолжительность обработки 70 мин. Затем в эту же ванну дозируют 2,75% органического дубителя. Продолжительность обработки 50 мин. Далее следует промывка водой.

Пример 5. Процесс жирования и гидрофобизации выполняют аналогично примеру 4, но вместо хромового дубителя дозируют циркониевый дубитель 1,75%, считая на двуокись циркония. При этом обработку органическим дубителем не производят.

Пример 6. Процесс жирования и гидрофобизации выполняют аналогично примеру 4, но вместо хромового дубителя дозируют 1,75% титанового дубителя, считая на двуокись титана. При этом обработку органическим дубителем не производят.

Пример 7. На промытый и нейтрализованный до pH 8-8,5 полуфабрикат, идущий на изготовление одежной кожи, дозируют 4,5% жирующего продукта, считая на активное вещество. Продолжительность обработки 60 мин. В отработанную ванну добавляют (при необходимости) 1,5% анилинового красителя. Продолжительность обработки 25 мин. В отработанную ванну дозируют 0,75% фталевого ангидрида, предварительно обработанного горячей водой, или 2% бисульфита натрия и 2% сульфата натрия. Продолжительность обработки 10 мин. Далее в эту же ванну дозируют 1,5% хромового дубителя, считая на оксид хрома основностью 33-36%. Продолжительность обработки 60 мин. Затем дозируют 2,0% органического дубителя. Продолжительность обработки 40 мин. В завершение процесса кожи промывают водой.

Пример 8. Процесс жирования и гидрофобизации выполняется аналогично примеру 7, но вместо хро-

мового дубителя дозируют циркониевый дубитель в количестве 1,5%, считая на двуокись циркония. При этом обработку органическим дубителем не производят.

Пример 9. Процесс жирования и гидрофобизации выполняется аналогично примеру 7, но вместо хромового дубителя дозируют титановый дубитель в количестве 1,5%, считая на двуокись титана. При этом обработку органическим дубителем не производят.

В примерах получена кожа, превосходящая по гидрофобности кожи, выработанные по обычной технологии и известному способу.

Высокая и устойчивая во времени водостойкость кож обеспечивается определенным видом связей продукта с кожей. Интенсивная нейтрализация кож с применением аммиака повышает положительный заряд хромовых комплексов, усиливая из взаимодействия с жирными кислотами. Аммонийная группа вытесняется из комплекса гидроксильными группами жирных кислот. Кроме того, в исходном сырье и при окислении непредельных жирных кислот в продукте образуется некоторое количество дикарбоновых кислот, карбоксильные группы которых прочно соединяются с кожей посредством координативных связей и это происходит в две фазы. В первой фазе одна ионизированная карбоксильная группа взаимодействует с предварительно связанными с коллагеном хромовыми комплексами.

Во второй фазе при додубливании кож основными соединениями хрома или дубящими соединениями циркония или титана вторая карбоксильная группа жирующего и гидрофобизирующего продукта вступает в связь также координативно, что дополнительно улучшает эффект гидрофобизации.

Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице (все другие показатели соответствуют требованиям ГОСТ на кожи).

Приведенные в таблице данные указывают на высокую эффективность предложенного способа жирования и гидрофобизации кож.

Использование способа в кожевенной промышленности позволяет улучшить качество кожи для верха обуви и одеж-

ды, сохранения ее структуры от разрушения влагой, от вымывания жирющих и дубящих веществ, увеличить сроки

носки изделий из кожи, получить кожи для изготовления обуви специального назначения и т.д.

Показатели	Кожа по примерам			Кожа по [1]	Контрольные кожи (без гидрофобиза- ции)
	1-3	4-6	7-9		
Водопроникае- мость в динами- ческих условиях, мин	280,310, 245	245,300, 195	189,210, 180	120	4
Намокаемость, %					?
2 ч	10,11,15	15,20,22	18,20,22	-	103
24 ч	25,30,32	32,30,32	30,33,34	-	104,5

Редактор Т.Веселова Составитель Л.Островская
Техред А. Бабинец Корректор Л.Пилипенко

Заказ 4547/24 Тираж 397 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4