

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

239180

(11)

(B1)

[22] Prihlášené 29 12 83

[21] (PV 10 097-83)

[40] Zverejnené 15 05 85

[45] Vydané 15 05 87

(51) Int. Cl.⁴
C 14 C 3/06

(75)

Autor vynálezu

GALATÍK ANTONÍN ing. CSc., OTROKOVICE, BLAŽEJ ANTON akademik,
BRATISLAVA

(54) Spôsob chromočinenia koží a kožušín

1

2

Vynález spadajúci do kožiarskeho odboru
rieši spôsob chromočinenia koží a kožušín.

Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva
v tom, že na holinu sa po odvápnení, more-
ní a piklovaní pôsobí po dobu 4 až 18 hodín
bázickými chromitými zlúčeninami s obsa-
hom 0,01 až 2 % hmotnostné redukujúcich
látok, ktorých štandardný redukčnooxidač-
ný potenciál v kyslom alebo neutrálnom
prostredí je zápornejší ako — 0,65 V. Ako
redukujúce látky slúžia kovový horčík, hli-
ník, zinok alebo azid sodný.

Vynález sa týka spôsobu chromočinenia koží a kožušín.

Chromočinenie patrí k najrozšírenejším spôsobom činenia pri výrobe usní a kožušín. Podstatou procesu je sieťovacia reakcia, pri ktorej chromité komplexy vytvárajú pomerne pevné väzby koordinačnej povahy a stabilizujú tak hlavnú bielkovinu kože — kolagén.

Z kinematického hľadiska sa jedná o heterogénnu reakciu, pozostávajúcu zo súčasne prebiehajúcich procesov difúzie a chemickej reakcie v kožnej bielkovine. Rýchlosť chromočinenia je určená najpomalším procesom. Existuje určitá nejednoduchosť v názoroch na povahu limitujúcich faktorov pri chromočinení.

V minulosti vedeckí pracovníci, napríklad Mc Langhlin v J. Amer. Chem. ASS 35, 684 (1940) a Briggs v J. Soc. Leather Trade Chem. 29, 123 (1945), 30, 189 (1946), 31, 86 (1947), 50, 139 (1966) usudzovali, že proces limituje chemická reakcia.

Odlišné stanovisko zaujal nedávno Komarovskij a spol. v J. Amer. Leather Chem. ASS 68, 48 (1973), podľa ktorého je proces chromočinenia limitovaný rýchlosťou difúzie, tieto experimenty sa však nezhodujú s teoretickými distribučnými krivkami. Difúzna rýchlosť chromitých činiacich zlúčenín v bielkovine kože je len o trochu menšia ako voľná difúzia v roztoku, ako ukazujú experimenty so zlúčeninami označenými $^{51}\text{Cr}^{3+}$ autorov Blažej, Valko, Kriván, Tölgyessy, Veda a výskum v kožiarenskom priemysle VII, 119 (1963).

Výsledky získané pomocou novej analytickej metódy, umožňujúcej stanoviť počet novovytvorených priečných väzieb v kolagéne kože pri chromočinení ukázali, že reakčná rýchlosť je o niekoľko rádov menšia než difúzia. Ak je však chromočinenie limitované reakčným krokom, sú možné niektoré spôsoby urýchlenia procesu, ktoré by u difúzneho mechanizmu boli neúčinné.

Malá rýchlosť reakcie chromitých zlúčenín pri výmene ligandu je známa. Výmenné reakcie prebiehajú malou rýchlosťou aj v tých prípadoch, keď je reakčná rovnováha prakticky úplne posunutá na stranu vstupujúceho ligandu, napríklad keď sa konštanty komplexity líšia o štyri i viac rádov.

Rýchlosť výmeny molekúl vody v aquochromitom komplexe má počas izotopovej výmeny 54 hodín. Podobná reakcia u aquohlinitého komplexu má veľkosť 10^{-2} s. Podobné údaje platia pre väčšinu ostatných kovov. Malú rýchlosť výmeny ligandov u chrómu možno vysvetliť vysokými nárokmi na aktivačnú energiu pri vzniku prechodových, sedem alebo päť koordinovaných komplexov.

Podstata spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že na holinu sa po odvápnení, morení a piklovaní pôsobí po dobu 4 až 18 hodín bázičnými chromitými zlúčeninami s obsahom 0,01 až 2 % hmot. redukujúcich látok,

ktorých štandardný redukčno-oxidačný potenciál v kyslom alebo neutrálnom prostredí je zápornejší ako $-0,65$ V. Ako redukujúca látka slúži kovový horčík, hliník, zinok alebo azid sodný.

Katalytický účinok si vysvetľujeme prechodným znížením oxidačného stupňa chromitých komplexov, kedy je rýchlosť výmeny ligandov značne vyššia a opätovným na stálejší vyšší oxidačný stupeň účinkom vzdušného kyslíka. Tento názor vychádza z analógie používanej napríklad v komplexometrickej analýze, kde zníženie oxidačného stupňa chromitých zlúčenín v prítomnosti etyléndiaminotetraacetátu (EDTA) pomocou zinku značne zrýchli vznik kvantitatívneho komplexu. Dôvodom rýchlejšej reakcie je nízka aktivačná energia prechodných päť alebo sedem koordinovaných chromitých komplexov.

Katalytické zrýchlenie sieťujúcej reakcie chromočinenia je výhodné, pretože ovplyvňuje najpomalejší a teda limitujúci proces. Výhodné je ekonomicky, pretože lacným a na energiu nenáročným spôsobom ovplyvňuje najdôležitejšiu reakciu prebiehajúcu pri chromočinení, ktorá patrí k najpomalejším technologickým procesom pri výrobe usní a kožušín.

Katalytický účinok sa výrazne prejavuje zrýchlením vzostupu tzv. teploty zmrštenia kolagénu behom činenia. Menej sa prejavuje na celkovom obsahu viazaného chrómu, sieťujúci (dvojbodovo viazaný) chróm tvorí len asi 10 % z celkového množstva chrómu viazaného pri činení.

Účinok spôsobu chromočinenia podľa vynálezu vidno z priložených obrázkov ako i z nasledujúcich príkladov prevedenia. Na obr. 1 je znázornený priebeh sieťovania pri rôznych teplotách bez prítomnosti katalyzujúcich látok v závislosti počtu priečných väzieb (N/mol) od doby činenia vyjadrenej v hodinách.

Na obr. 2 je taká istá závislosť za prítomnosti hliníkového prášku a na obr. 3 za prítomnosti zinkového prachu. Vo všetkých prípadoch bol zisťovaný prírastok priečných väzieb v kolagéne, ktoré vznikajú pri činení v 0,5 M roztoku síranu chromitého o bázičite 33,33 % vo vodnom prostredí obsahujúcom 10 % NaCl.

Množstvo pridaného práškoveho hliníka bolo 1 g na 1 000 ml činiaceho roztoku a v prípade zinku 0,5 g na 1 000 ml činiaceho roztoku. Zvýšenie rýchlosti sieťovania je zvlášť viditeľné pri vyšších teplotách i keď za obvyčajnej teploty je tiež značné — približne 80 %-né.

Pr í k l a d 1

Holina po odvápnení, morení a piklovaní sa číní v 100 % pikľujúcej lázne pomocou bázičských chromitých zlúčenín v množstve odpovedajúcom 2,2 % Cr_2O_3 na holinovú

váhu v prítomnosti 1 g hliníkového prachu na 1 l činiaceho roztoku po dobu 4 až 8 hodín. Behom činenia sa robí otupovanie prídavkom NaHCO_3 alebo inými otupovacími látkami tak, aby pH ku koncu činenia bolo v rozmedzí 3,8 až 4,2.

Príklad 2

Hovädzia koža po luhovaní, odvápnovaní, morení a piklovaní s 1,2 % kyseliny sírovej sa číní v 60 % lázne pomocou bázičských chromitých solí v množstve 2 % na holinovú váhu. Na začiatku činenia sa pridá 0,25 gramov ZN/l a 0,5 % kaustického magnezitu pre otupovanie. Činenie je ukončené za 3 až 6 hodín pohybu.

Usne sa vyťahujú a ďalej spracovávajú.

Príklad 3

Holina ľubovoľného druhu kože po odvápnení, morení a piklovaní sa číní s 10 % samootupujúceho chromitého materiálu, napríklad Chromzaz SB, obsahujúceho 24 až

26 % Cr_2O_3 a 2 % hliníkového prachu na váhu činiaceho prostriedku. Doba činenia za pohybu je 4 hodiny.

Príklad 4

Holina ťažších váhových tried sa po odvápnení, morení a piklovaní číní chromitými soľami v množstve 2 % Cr_2O_3 na holinovú váhu v prítomnosti 0,5 g azidu sodného na liter. Otupovanie sa robí kaustickým magnezitom. Činenie sa ukončí za 3 až 6 hodín pohybu.

Príklad 5

Kožušiny po namočení a mechanickom miešaní sa čínia v roztoku obsahujúcom 100 gramov NaCl/l , 12 g kyseliny mravčej/l, chromité činiace zlúčeniny v množstve odpovedajúcom 15 g $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{l}$ a 1,5 g hliníkového prachu na liter činiacej lázne. Doba činenia s občasným pohybom je 5 až 12 hodín.

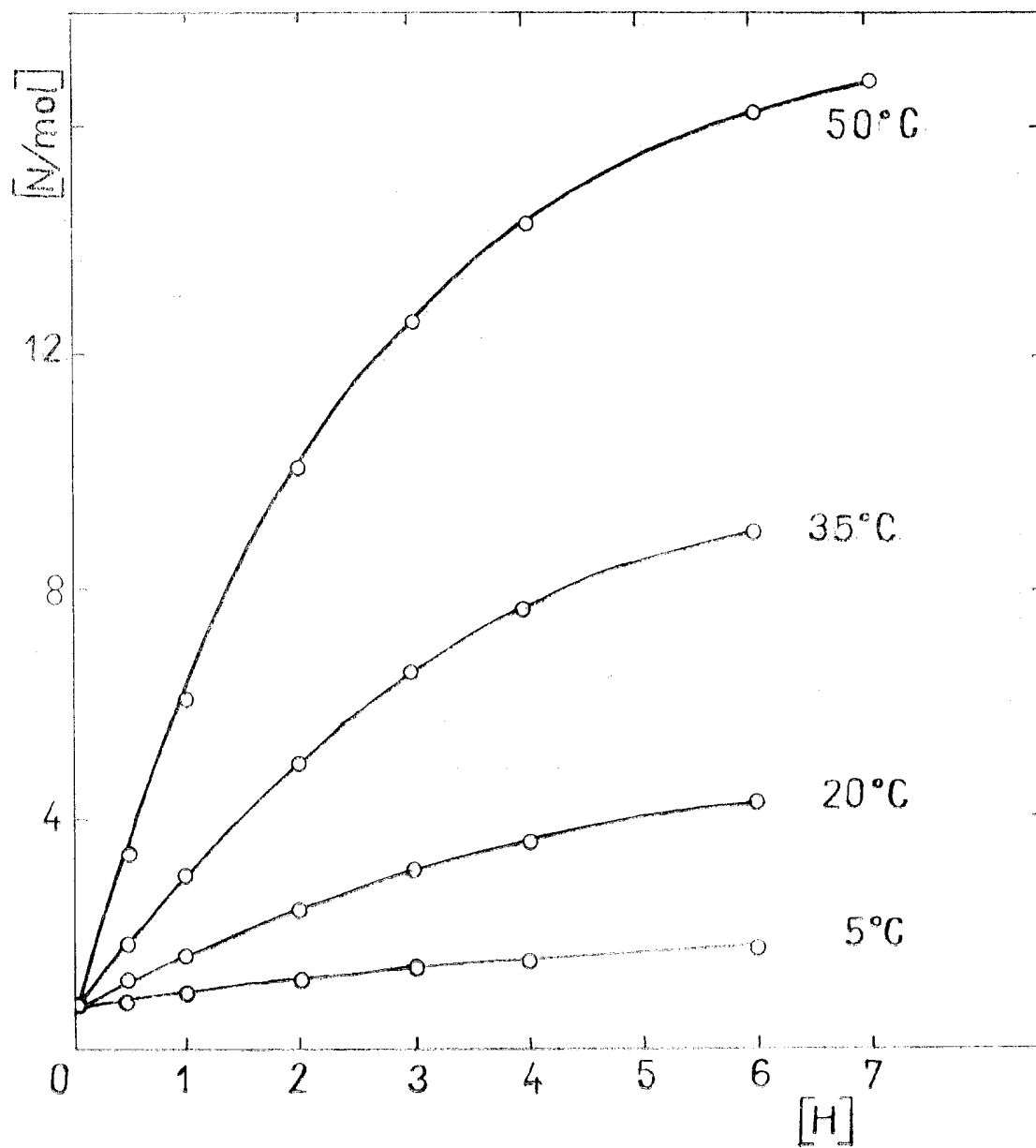
PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob chromočinenia koží a kožušín vyznačujúci sa tým, že na holinu sa po odvápnení, morení a piklovaní pôsobí po dobu 4 až 18 hodín bázičskými chromitými zlúčeninami s obsahom 0,01 až 2 % hmotnostné redukujúcich látok, ktorých štandardný redukčno-oxidačný potenciál v kyslom alebo

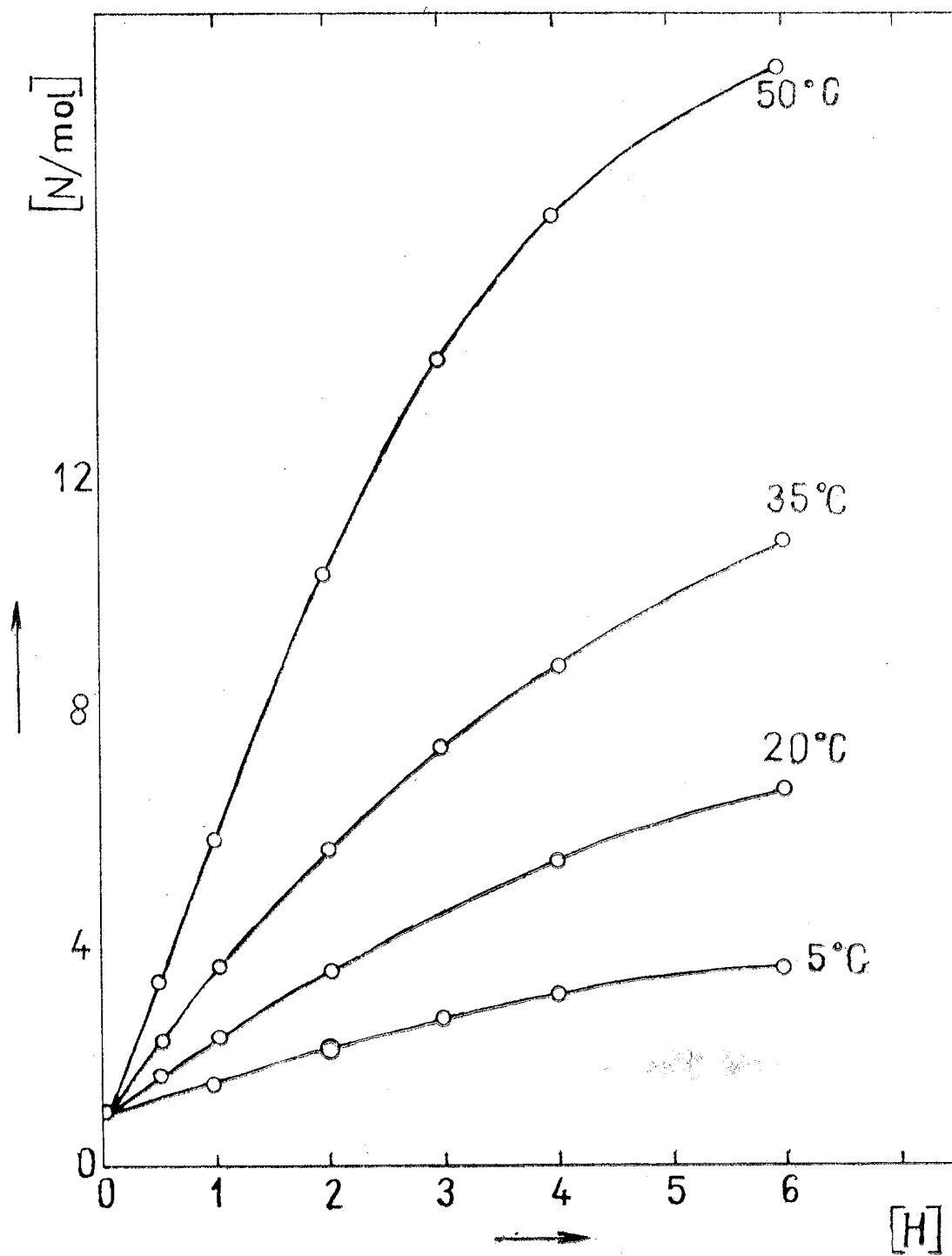
neutrálnom prostredí je zápornejší ako 0,65 V.

2. Spôsob chromočinenia podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že redukujúcou látkou je kovový horčík, hliník, zinok alebo azid sodný.

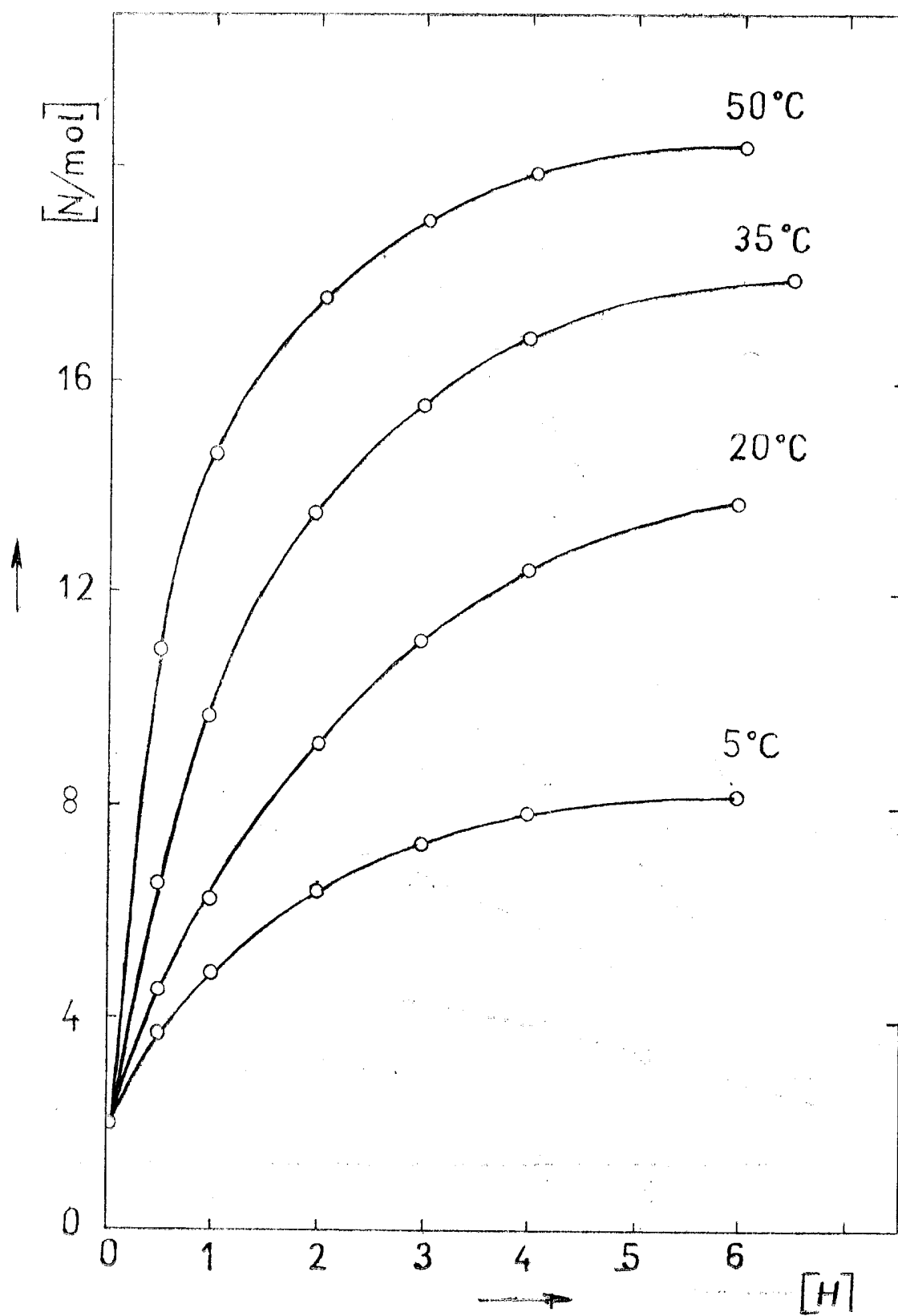
3 listy výkresov



01a. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.