



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64643**

C (45) Patentti hakettu 12.12.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk. 3³ Int.Cl. 3 C 14 C 3/06

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	782689
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	01.09.78
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	01.09.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	04.03.79
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	03.09.77

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2739844.3

- (71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Heinrich Spahrkäs, Leverkusen, Josef Müller, Leverkusen, Ernst Komarek, Leverkusen, Wolfhard Luck, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Kromiparkitus-Kromgarvning

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä eläinten nahkojen ja vuotien kromiparkitsemiseksi käyttäen erittäin korkea-asteisesti hyväksi kromiparkitusaineita, jossa menetelmässä käytetään formiaattien ja/tai muurahaishapon ja kromi(III)sulfaattien reaktiotuotteita.

Normaalissa kromiparkituksessa noin kolmasosa parkitukseen pannusta kromiparkitusaineesta jää käyttämättä. Niinpä yrityksiä kromiparkitusaineen hyväksikäytön parantamiseksi onkin tehty runsaasti. Viime vuosina on kehitetty menetelmiä jäännösliemen hyväksikäyttämiseksi mahdollisimman tarkasti (vrt. esim. US-patenttijulkaisu 4 042 321).

Aikaisemmin on jo käytetty parkitukseen formiaattien ja/tai muurahaishapon ja (emäksisten) kromi(III)sulfaattien reaktiotuotteita. Niitä käytettäessä on saatu sekä kromin sitoutumistason aleneminen että kohoaminen parkituksen aikana riippuen formiaatin ja Cr_2O_3 :n suhteesta ja muista parametreista, kuten esimerkiksi kromi-

mikompleksin iästä ja emäksisyydestä ja parkituksessa käytetystä lämpötilasta ja happamuusolosuhteista.

Saavutetut edut eivät kuitenkaan ole lainkaan verrattavissa niihin, joita saavutetaan esimerkiksi moniemäksisillä orgaanisilla hapoilla ja niiden suoloilla. Siten ei ollut ennustettavissa, että voitaisiin saavuttaa kromijäännösliemien lähes täydellinen hyväksikäyttö ja samalla saada erittäin hyvät kaupalliset ominaisuudet omaavaa nahkaa käyttämällä keksinnön mukaisesti formiaattien ja/tai muurahaishapon ja kromi (III) sulfaattien reaktiotuotteita.

Eräässä toisessa tunnetussa kromiparkitusmenetelmässä (vrt. H. Bay, Leder- und Hautemarkt 29 (1977), 194), saadaan tasaisempi kromin jakautuminen ja parempi kromin sitoutuminen käyttämällä aldehydejä, varsinkin glutaraldehydiä. Tässä tapauksessa käytetään kromiparkitusainetta ja sen kanssa 2 moolia formiaattia yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti ilman etukäteen suoritettua piklausta, vaikkakaan tämän tyyppisten parkitusaineiden ei mainita tässä prosessissa olevan edullisia. Sen lisäksi, että on käytettävä aldehydejä, on epäkohtana myös, että saadun nahkan laatu ei ole riittävän hyvä.

Tämän keksinnön kohteena on kromiparkitusmenetelmä, jossa piklatut nahakset esiparkitaan ainakin yhdellä kromi (III) suolalla jolle menetelmälle on tunnusomaista, että esiparkituksen jälkeen suoritetaan lopullinen parkitus ainakin yhden happoa sitovan aineen läsnäollessa kromiparkitusaineella, joka sisältää formiaatin ja/tai muurahaishapon ja kromi (III) sulfaatin reaktiotuotetta, jolloin lopulliseen parkitukseen käytetyssä kromiparkitusaineessa on vähintään 2 moolia formiaattia ja/tai muurahaishappoa yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti, ja parkitukseen käytetty Cr_2O_3 :n kokonaismäärä on 1,0 - 1,8 paino-% nahasten painosta, ja parkitukseen käytetty nesteen painomäärä on enintään 100 % nahasten painosta, ja lopullinen pH on vähintään 4,0.

Yllättäen on havaittu, että keksinnön mukaisella menetelmällä jäännöskromineste saadaan erittäin hyvin käytettyä ja että tuloksena saadaan tasaisia, so. vähemmän vääristyneitä nahkoja, joissa kromi on jakautuneena erittäin edullisesti läpi koko poikkileikkauksen. Keksinnön mukaisen menetelmän erityisenä etuna on tosiasia, että yksinkertaisilla, rinnakkaisilla menetelmävaiheilla on mahdollista saada erittäin hyvänlaatuista nahkaa myös teollisessa mittakaavassa, ja lisäksi tosiasia, että jäännösnesteisiin jää Cr_2O_3 :a alle 1 g/l.

Edullisia kromi (III) suoloja esiparkitusvaiheeseen ovat kromi (III) sulfaatit, varsinkin emäksiset kromi (III) sulfaatit, tai 5-arvoisten kromiyhdisteiden ja orgaanisten pelkistävien aineiden, kuten glukoosin tai melassin, reaktiotuotteet.

Lopullisessa parkituksessa käytettäviä formiaattien ja/tai muurahaishapon ja (emäksisten) kromisulfaattien reaktiotuotteita saadaan tunnetulla tavalla. Muita sopivia kromi (III) sulfaatteja ovat kuusiarvoisen kromin, rikkihapon ja orgaanisten pelkistävien aineiden, kuten glukoosin ja melassin, reaktiotuotteet. Reaktiotuotteet voidaan valmistaa ennen käyttöä tai ne voidaan valmistaa myös itse lopullisessa parkitusvaiheessa.

Reaktiotuotteita valmistetaan käsittelemällä kromi (III) sulfaatteja 2 useammalla moolilla formiaattia ja/tai muurahaishappoa yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti liuoksessa kuumentamalla ja sitten suihkukuivaamalla liuos. Käytettäväksi sopii esimerkiksi natriumformiaatti, kalsiumformiaatti ja myös muurahaishappo.

Formiaatin ja/tai muurahaishapon ja Cr_2O_3 :n moolisuhteen tulisi lopullisessa parkituksessa käytetyssä parkitusaineessa olla vähintään 2 moolia ja varsinkin vähintään 3 moolia formiaattia ja/tai muurahaishappoa yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti. Edullisimmin käytetään noin 3 - noin 6 moolia formiaattia ja/tai muurahaishappoa yhtä Cr_2O_3 :n moolia kohti lopullisen parkituksen parkitusaineissa.

Sopivia happoa sitovia aineita ovat esimerkiksi dolomiitti, alkalimetallikarbonaatit, alkalimetallibikarbonaatit, maa-alkalimetallikarbonaatit, maa-alkalimetallibikarbonaatit, magnesiumoksidi tai natriumsulfiitti. Edullisimmin käytetään dolomiittia.

Käytetty dolomiitti on CaCO_3 . MgCO_3 -kaksoissuolamineraali, jonka CaCO_3 -pitoisuus on 20-40 %, edullisesti 25-35 %, ja MgO -pitoisuus 10-25 %, edullisesti 16-24 % (paino-%:eja). Dolomiittia voidaan käyttää joko yksinään tai yhdessä muiden happoa sitovien aineiden kanssa, jolloin happoa sitovien aineiden seoksissa on edullisesti vähintään 10 % dolomiittia.

Käytetty dolomiittimäärä riippuu esiparkituksessa ja lopullisessa parkituksessa käytettyjen kromi (III) yhdisteiden emäksisyydestä sekä myös siitä, mihin emäksisyysasteeseen on tarkoitus saattaa nämä kromi (III) yhdisteet parkituksen aikana; dolomiittimäärä riippuu myös mahdollisten muiden seoksessa käytettyjen happoa sitovien aineiden määrästä.

64643

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään tavallisella tavalla kalkista vapautettuja ja piklattuja nahaksia. Piklaukseen käytetään edullisesti natriumkloridi/rikkihapposeoksia. Esiparkitukseen käytetään sopivimmin kromi (III) suoloja määrinä, jotka vastaavat vähintään 0,5 % kromioksidia, ja varsinkin vähintään 0,8 % kromioksidia nahasten painon suhteen. Edullisessa suoritusmuodossa esiparkitus suoritetaan siten, että vuodat parkkiintuvat koko poikkileikkaukseltaan.

Lopullinen parkitus suoritetaan parhaiten samassa kylvyssä lisäämällä siihen keksinnön mukaisia kromiparkitusaineita, edullisesti jauheina. Parkitusaineet voidaan kuitenkin lisätä myös liuoksina. Lopulliseen parkitukseen käytetyt parkitusaineet lisätään edullisesti yhdessä happoa sitovan aineen kanssa. Varsinkin käytetään jauhemaisia, formiaattien ja/tai muurahaishapon ja (emäksisten) kromi (III) suolojen reaktiotuotteiden ja dolomiitin seoksia. Komponentit voidaan kuitenkin lisätä myös erikseen. Lopulliseen parkitukseen käytettyjä formiaattien ja/tai muurahaishapon ja (emäksisten) kromi (III) sulfaattien reaktiotuotteita voidaan myös käyttää yhdessä esiparkitukseen käytettyjen kromi (III) suolojen kanssa. Parkittaessa suhteellisen paksuja nahaksia, esimerkiksi lehmän nahaksia, on kuitenkin suositeltavaa lisätä ne erikseen.

Kun formiaattien ja/tai muurahaishapon reaktiotuotteet muodostetaan itse parkitusprosessissa, voidaan nahan tuottamiseen tarvittavaa kokonaiskromimäärää lisätä myös yhdellä kertaa ja formiaatit ja/tai muurahaishappo lisätä jälkeinpäin, edullisesti yhdessä happoa sitovan aineen kanssa.

Cr_2O_3 :n kokonaismäärän esiparkituksessa ja lopullisessa parkituksessa tulisi olla 1,0 - 1,8 % nahasten painosta, ja varsinkin 1,2 - 1,6 %.

Lopullisessa parkitusvaiheessa käytetty nestemäärä on enintään 100 %, edullisesti 20-60 % nahasten painosta. Parkitus suoritetaan siten, että lopullisen parkituksen päättyessä nesteen pH-arvo on vähintään 4,0, varsinkin 4,4 - 5,5.

Parkitus suoritetaan parhaiten siten, että esiparkitusvaihe kestää 0,5 - 6 tuntia, varsinkin 1-4 tuntia. Lopullinen parkitusvaihe kestää 3-10 tuntia, varsinkin 6-8 tuntia parkittavan vuoden tyypistä riippuen.

64643

Lopullisessa parkitusvaiheessa lämpötila kohotetaan vähintään 35°C:seen, edullisesti 40-50°C:seen.

Keksinnön mukaista menetelmää kuvataan seuraavilla esimerkeillä (%:t ovat paino-%:eja).

Esimerkki 1

Aniliininahan tuottamiseksi 1 000 kg tavallisella tavalla kalkittuja ja halkaistuja (3,2 mm) lehmännahaksia pestään 100 %:lla (laskettu halkaistun nahan painosta) vettä (38°C) 10 minuutin ajan kierrosnopeudella 9 kierrosta/min parkitusrummussa (halkaisija 3 m, leveys 2,5 m). Neste lasketaan pois, ja sen jälkeen nahaksista poistetaan kalkki 30 minuutin ajan 38°C:ssa 50 %:ssa vesiliuosta, jossa on 3 % ammoniumsulfaattia ja 0,7 % natriumbisulfiittia, ja nahaksia peitataan 30 minuuttia 0,5 %:lla kaupallista standardipeittausainetta. Nestein pH on 8,0. Nahasten poikkileikkauksesta ei fenolftaleiinilla enää saada punaista väriä. Sitten nahaksia huuhdotaan 15 minuuttia juoksevalla vedellä 22°C:ssa, minkä jälkeen huuhtelunesteen annetaan valua täydelleen pois. Nahasten piklaamiseksi lisätään 20 % vettä (22°C) ja 3,5 % natriumkloridia, ja niitä rumpukäsittelään sitten 10 minuuttia, minkä jälkeen lisätään 0,7 % rikkihappoa laimennettuna 7 %:lla vettä, ja nahaksia piklataan rummussa 60 minuuttia (pH 3,7). Piklausliemeen lisätään 4,6 % jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % kromioksidia. Tunnin kuluttua lisätään 2,1 % alla kuvattua kromi (III) suolaseosta, ja nahaksia rumpukäsittelään vielä kahdeksan tuntia. Lopullinen parkituslämpötila on 40°C, ja nestein pH on 4,9 ja jäännösliemi sisältää 0,8 g/l kromioksidia. Käsittelemällä tavallisella tavalla, saadaan nahkoja, jotka ovat pehmeitä, hienon tasarakeisia ja tasavärisiä.

Seoksen kromi (III) suola saadaan saattamalla 2 340 paino-osaa 33 %:isen emäksisen kromi (III) sulfaatin liuosta, joka sisältää 10 % kromioksidia, reagoimaan 515 paino-osan kanssa kalsiumformiaattia ja 70 paino-osan kanssa kalsiumkarbonaattia, suodattamalla pois muodostunut kalsiumsulfaatti sekä suihkukuivaamalla liuos. Tätä 50-%:isen emäksistä kromi (III) suolaa, joka sisältää 52,5 % kromioksidia, ja 49 % muurahaishappoa (noin 5 moolia HCOOH yhtä Cr₂O₃-moolia kohti) sisältävää jauhetta sekoitetaan 590 paino-osan kanssa dolomiittia.

64643

Seuraavissa esimerkeissä osat tarkoittavat paino-osia.

Esimerkki 2

100 osaa lehmän nahaksia, joita on käsitelty samalla tavalla kuin esimerkissä 1, piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 20 osalla vettä (pH 3,2). Piklausnesteseen lisätään 3 osaa jauhemaista 33-%isen emäksistä kromi(III)-sulfaattia, joka sisältää 26 % kromioksidia. Kahden tunnin kuluttua lisätään 1,3 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta ja nahaksia rumpukäsitellään vielä seitsemän tuntia. Lopullinen lämpötila on 42°C , lopullinen pH = 4,6, ja jäännöслиemi sisältää 0,1 g/l Cr_2O_3 :a.

Seoksen kromi (III) suola saadaan antamalla 2 340 osan 33 %:isen emäksistä kromi (III) sulfaattiliuosta, joka sisältää 10 % kromioksidia, reagoida 563 osan kanssa kalsiumformiaattia ja 34 osan kanssa kalsiumkarbonaattia, suodattamalla pois muodostunut kalsiumsulfaatti ja suihkukuivaamalla seos. 534 osaa tätä 42-%:isen emäksistä kromi (III) suolaa, joka sisältää 32,6 % kromioksidia ja 56 % muuraishaishappoa (noin 5,8 moolia HCOOH yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti) sekoitetaan 466 osan kanssa dolomiittia.

Esimerkki 3

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän vuotia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, muuraishaishapolla ja rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,5). Piklausliuokseen lisätään 3 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 1,8 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta, ja nahaksia rumpukäsitellään vielä kahdeksan tuntia. Lopullinen lämpötila on 43°C , lopullinen pH on 4,5, ja jäännöслиemi sisältää 0,3 g/l Cr_2O_3 :a.

Seoksen kromi (III) suola saadaan antamalla 2 340 osan 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattiliuosta, joka sisältää 10 % Cr_2O_3 :a, reagoida 322 osan kanssa kalsiumformiaattia ja 70 osan kanssa kalsiumkarbonaattia, suodattamalla muodostunut kalsiumsulfaatti, ja suihkukuivaamalla liuos. 663 osaa tätä 42-%:isen emäksistä kromi (III) suolaa, joka sisältää 34,4 % Cr_2O_3 :a ja 33,4 % HCOOH (noin 3,2 moolia HCOOH yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti), sekoitetaan 337 osan kanssa dolomiittia.

Esimerkki 4

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,0). Piklausliuokseen lisätään 4 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 2,1 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta, ja nahaksia rumpukäsitellään vielä yhdeksän tuntia. Lopullinen lämpötila on 40°C , ja lopullinen pH on 4,6, ja jäännösliemi sisältää 0,5 g/l Cr_2O_3 :a.

Seoksen kromi (III) suola saadaan antamalla 2 340 osan 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattiliuosta, joka sisältää 10 % Cr_2O_3 :a, reagoida 466 osan kanssa kalsiumformiaattia ja 106 osan kanssa kalsiumkarbonaattia, suodattamalla muodostunut kalsiumsulfaatti ja suihkukuivaamalla liuos. 660 osaa tätä 58-%:isen emäksistä kromi (III) suolaa, joka sisältää 35,4 % Cr_2O_3 :a ja 49 % HCOOH (noin 4,5 moolia HCOOH yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti), sekoitetaan 340 osan kanssa dolomiittia.

Esimerkki 5

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,2). Piklausliuokseen lisätään 4,5 osaa jauhemaista 42-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka on saatu pelkistämällä natriumdikromaattia glukosilla ja joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 1,9 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta, ja nahaksia rumpukäsitellään vielä yhdeksän tuntia. Lopullinen lämpötila on 47°C , lopullinen pH on 4,8 ja jäännösliemi sisältää 0,6 g/l Cr_2O_3 :a.

Kromi (III) suolaseos sisältää 640 osaa esimerkissä 4 kuvattua kromi (III) suolaa ja 360 osaa dolomiittia.

Esimerkki 6

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,0). Piklausliuokseen lisätään 3,1 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 3,5 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta ja rumpukäsittelyä jatketaan vielä yhdeksän tuntia. Lopullinen lämpötila on 45°C , lopullinen pH on 4,7 ja jäännösliemi sisältää 0,3 g/l Cr_2O_3 :a.

64643

Kromi (III) suolaseos sisältää 550 osaa 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, jossa on 26 % Cr_2O_3 , 223 osaa natriumformiaattia ja 227 osaa dolomiittia.

Esimerkki 7

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,3). Piklausliuokseen lisätään 5,3 osaa 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattiliuosta, joka sisältää 18 % Cr_2O_3 :a, ja joka on laimennettu 10 osalla vettä. Tunnin kuluttua lisätään 1,8 osaa esimerkissä 1 kuvattua kromi (III) suolaseosta, ja rumpukäsittelyä jatketaan vielä yhdeksän tuntia. Lopullinen lämpötila on 43°C , lopullinen pH on 4,7 ja jäännöslie mi sisältää 0,4 g/l Cr_2O_3 :a.

Esimerkki 8

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 20 osalla vettä (pH 3,3). Piklausliuokseen lisätään 4,6 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 1,2 osaa esimerkissä 1 kuvattua kromi (III) suolaa, joka sisältää 32,5 % Cr_2O_3 :a ja 49 % HCOOH . 15 minuutin kuluttua lisätään jatkuvasti kahden tunnin kuluessa liuos, jossa on 1 osa natriumkarbonaattia liuotettuna 10 osaan vettä, ja rumpukäsittelyä jatketaan kuusi tuntia. Lopullinen lämpötila on 45°C , lopullinen pH on 4,7 ja jäännöslie mi sisältää 0,7 g/l Cr_2O_3 :a.

Esimerkki 9

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 40 osalla vettä (pH 3,8). Piklausliuokseen lisätään 4,6 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 2 osaa alla kuvattua kromi (III) suolaseosta ja rumpukäsittelyä jatketaan kahdeksan tuntia. Lopullinen parkituslämpötila on 42°C , lopullinen pH on 4,9 ja jäännöslie mi sisältää 0,6 g/l Cr_2O_3 :a.

Kromi (III) suolaseos sisältää 638 osaa esimerkissä 1 kuvattua kromi (III) suolaa, 284 osaa dolomiittia ja 78 osaa magnesiumoksidia.

Esimerkki 10

100 osaa halkaisemattomia lehmän nahaksia esikäsitellään samalla tavalla kuin esimerkissä 1 ja piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 20 osalla vettä (pH 2,4). Piklausliuokseen lisätään 4,6 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Neljän tunnin kuluttua lisätään 2,1 osaa esimerkissä 1 kuvattua kromi (III)-suolaseosta ja rumpukäsittelyä jatketaan vielä kahdeksan tuntia. Lopullinen lämpötila on 45°C , lopullinen pH on 4,8 ja jäännöслиemi sisältää 1,1 g/l Cr_2O_3 :a. Nahat halkaistaan kromiparkituksen jälkeen ja viimeistellään tavallisella tavalla.

Esimerkki 11

100 osaa samalla tavalla kuin esimerkissä 1 esikäsiteltyjä lehmän nahaksia piklataan tavallisella tavalla natriumkloridilla, rikkihapolla ja 30 osalla vettä (pH 3,5). Piklausliuokseen lisätään 6,2 osaa jauhemaista 33-%:isen emäksistä kromi (III) sulfaattia, joka sisältää 26 % Cr_2O_3 :a. Tunnin kuluttua lisätään 0,9 osaa natriumformiaattia, 0,85 osaa dolomiittia ja 0,14 osaa natriumkarbonaattia, ja rumpukäsittelyä jatketaan vielä kahdeksan tuntia. Lopullinen lämpötila on 46°C , lopullinen pH 4,8 ja jäännöслиemi sisältää 0,5 g/l Cr_2O_3 :a.

1. Menetelmä eläinten vuotien kromiparkitsemiseksi, esiparkitsemalla piklattuja nahaksia ainakin yhdellä kromi(III)suolalla, t u n n e t t u siitä, että sen jälkeen suoritetaan lopullinen parkitus ainakin yhden happoa sitovan aineen läsnäollessa kromiparkitusaineella, joka sisältää formiaatin ja/tai muurahaishapon ja kromi(III)sulfaatin reaktiotuotetta, jolloin lopulliseen parkitukseen käytetysssä kromiparkitusaineessa on vähintään 2 moolia formiaattia ja/tai muurahaishappoa yhtä Cr_2O_3 -moolia kohti, ja parkitukseen käytetty Cr_2O_3 :n kokonaismäärä on 1,0 - 1,8 paino-% nahasten painosta, ja parkitukseen käytetty nesteen painomäärä on enintään 100 % nahasten painosta, ja lopullinen pH on vähintään 4,0.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromiparkitusaine on formiaatin ja/tai muurahaishapon ja emäksisen kromi(III)sulfaatin reaktiotuote.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoa sitovana aineena käytetään dolumiittia, mahdollisesti yhdessä vähintään yhden muun happoa sitovan aineen kanssa.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lopulliseen parkitukseen käytetty kromi(III)suola lisätään yhdessä esiparkitukseen käytetyn kromi(III)suolan kanssa.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että formiaatin ja/tai muurahaishapon ja kromi(III)sulfaatin reaktiotuote valmistetaan lopullisen parkituksen kuluessa.

1. Förfarande för kromgarvning av djurhudar genom förgarvning av picklade råhudar med åtminstone ett krom (III) salt, k ä n n e t e c k n a t av att den slutliga garvningen därefter utförs i närvaro av åtminstone ett syrabindande medel med ett kromgarvningsmedel, som innehåller en reaktionsprodukt av formiat och/eller myrsyra och krom (III) sulfat, varvid det för den slutliga garvningen använda kromgarvningsmedlet innehåller åtminstone 2 mol formiat och/eller myrsyra per 1 mol Cr_2O_3 , och den för garvningen använda totala mängden av Cr_2O_3 är 1,0 - 1,8 vikt-% av råhudarnas vikt, och viktmängden av den för garvningen använda vätskan är högst 100 % av råhudarnas vikt, och det slutliga pH-värdet är åtminstone 4,0.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att kromgarvningsmedlet är en reaktionsprodukt av formiat och/eller myrsyra och ett basiskt krom (III) sulfat.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att som syrabindande medel används dolomit, eventuellt tillsammans med åtminstone ett annat syrabindande medel.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att det för den slutliga garvningen använda krom (III) saltet tillsätts tillsammans med det för förgarvningen använda krom (III) saltet.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionsprodukten av formiat och/eller myrsyra och krom (III) sulfat framställs under förloppet av den slutliga garvningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 241 032 (28 a 3)
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 4 825 (C 14 C 3/06).
USA(US) 4 042 321 (C 14 C 3/06).