



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207824

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 14 C 3/06

(22) Přihlášeno 04 09 78

(21) (PV 5722—78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 09 77
(WP C 14 C/200 877) Němec-
ká demokratická republika

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 12 82

(75)

Autor vynálezu

MÜLLER LOTHAR dr., Freiberg a ANDERS FRANK dipl. ing., Drážďany
(NDR)

(54) Způsob výroby usní

1

Vynález se týká způsobu výroby usní ze všech obvyklých zvířecích kůží užívaných pro výrobu usní. Usně vyrobené podle vynálezu jsou vhodné pro všechny druhy použití, které jsou obvyklé pro chromité usně.

Chromočinění probíhá podle dosavadního stavu techniky v několika pracovních stupních. Je to piklování, penetrování kůže chromočinicím přípravkem, které se dále označuje jako chromování, otupení chromočinicího přípravku a vyčiňování. Po vyčiňování má být kůže stálá vůči varu, přinejmenším má však vykazovat teplotu srážení nad 90 °C. Líc má ležet zcela hladce. Hrubý zvrásněný nebo vytažený líc se považuje při běžném posuzování za nedostatek kvality.

Obvykle se chromočinění provádí diskontinuálně v činicích sudech, činicích mícháčkách nebo v podobných rotujících nádobách, přičemž jedna partie zvířecích kůží chromočiněním v činicích sudech činí v závislosti na technologickém postupu a tloušťce kůže obvykle 6—10 hodin. Z toho připadají 1—2 hodiny na piklování, 2—3 hodiny na chromování a 3—5 hodin na otupení a vyčiňování.

Je známo provádět chromočinění ve stationárních systémech nádob, např. v činicích jamách, přičemž se počítá s podstatně delší dobou činění.

2

Po provedeném chromočinění se usně obvykle nahodí na kozy nebo palety a skladují jeden až dva dny při pokojové teplotě, aby se zlepšila vazba mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou.

Pracovní stupeň nazývaný piklování je zpracování zvířecích kůží, tzv. holin, připravených k vyčiňování, pomocí chloridu sodného a kyseliny. Provádí se proto, aby se zabránilo příliš rychlé reakci mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou. Příliš rychlá a na ploše kůže nerovnoměrná reakce může vést k vadám kvality, které se projevují hrubým, zvrásněným nebo vytaženým lícem. Obvykle se používá 6—8% chlorid sodný na lázeň a 0,5—2% kyselina na kožní hmotu. Jsou popsány i technologie k výrobě chromitých usní bez piklování. Tyto technologie se zatím nemohly prosadit buď pro velkou pracnost dalšího přídavného pracovního stupně nebo pro nebezpečí snížení kvality usní.

Jako doba chromování se označuje časový úsek potřebný k proniknutí požadovaného množství chromočinicího přípravku do zvířecí kůže. Tato doba závisí především na tloušťce kůže a na koncentraci a velikosti částic chromočinicích přípravků. Chromování se podle známého stavu techniky provádí v rotujícím činicím sudu, přičemž valcho-

vací pohyb kůží, který při tom vzniká má urychlit vniknutí chromočinicího přípravku do kůže. V průběhu valchovacího pohybu se neustále mění poloha kůží v důsledku třecích a pýchovacích pochodů. Tím se k jednotlivým místům kůží přivádí nekontrolovatelně energie. Toto přivádění energie se projevuje v postupném zvyšování teploty celého systému, tj. činicí nádoby, kůží a lázně, od pokojové teploty při zahájení vyčiňování až na 30 °C až 40 °C ke konci vyčiňování. Přivádění energie valchovacím pohybem zabraňuje vytvoření optimálních teplotních podmínek při vyčiňování a tím také zkrácení doby potřebné k vyčinění. Valchování usní vytváří zároveň zdroj nebezpečí pro kvalitu usní. Tak se může třením a pýchováním např. vydrít líc nebo může tření a pýchování vésti ke vzniku tzv. volného líce. Nerovnoměrný přívod energie na různá místa jedné kůže může pak vést k vytváření hrubého lícu nebo lícu vytaženého.

Otupení chromočinicího přípravku slabě alkalickými chemikáliemi jako je uhličitán sodný, kyselý uhličitán sodný apod., slouží hlavně pro zkrácení doby vyčiňování. Prostředek pro otupování se účelně přidává v několika dávkách, aby se zabránilo nadměrnému stoupnutí hodnoty pH v místě přidávání. Příliš vysoká alkalita by vedla k vysrážení chromočinicího přípravku.

Jsou známy i technologie chromočinění bez pracovního stupně otupování. Vypuštění otupování vede při obvyklé technologii chromočinění k podstatně delší době vyčiňování. Jestliže se však vyčiňovací systém po chromování nahřeje, získají se již ve třech až čtyřech hodinách po začátku chromování usně stálé vůči varu.

Bylo také popsáno chromování kůží průběžným postupem za pomoci jejich postříkovaní chromočinicím přípravkem nebo jejich ponořování do chromočinicího přípravku. Udává se, že chromování 3 mm silných kůží trvá v tomto případě asi 1 hodinu. Není však blíže popsáno ani trvání ani technologické uspořádání procesního stupně nutného k dosažení usně stálé vůči varu.

Reakce mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou se v literatuře popisuje jako poměrně pomalu probíhající proces. V souladu s tím nejsou ani v pokusném měřítku známy doby vyčiňování vedoucí k získání chromitých usní stálých vůči varu, které by byly podstatně kratší než 3 hodiny. Je známo, že reakce chromočinicího přípravku s kožní hmotou je endotermní proces.

Cílem vynálezu je zkrátit dobu zpracování kůží v činicí nádobě a tím uspořít pracovní prostředky a energii a zvýšit produktivitu práce. Zároveň má být dosaženo i úspor chemikálií a zmenšeno znečišťování od-

padních vod. Úplným nebo částečným odpadnutím valchovacích pohybů se odstraňují příčiny vedoucí k vadám usní.

Podle vynálezu se toho dosahuje tím, že se chromočinění provádí ve dvou z hlediska technického postupu oddělených stupních, z nichž první stupeň spočívá v chromování a druhý stupeň v reakci mezi kožní hmotou a chromočinicím přípravkem, přičemž první stupeň se provádí v regulovatelném teplotním rozsahu mezi 20 °C a 35 °C a druhý stupeň v regulovatelném teplotním rozsahu mezi 40 °C a 105 °C.

Výhodně se podle vynálezu chromování a reakce mezi kožní hmotou a činicím přípravkem provádějí v kontinuálním procesu.

Řešení podle vynálezu vychází tedy z myšlenky, že je postup vyčiňování nutno provádět tak, aby lépe odpovídal rozlišeným zákonitostem, jimiž se řídí oba rozhodující procesní stupně chromočinění, tj. chromování jako první procesní stupeň a reakce mezi kožní hmotou a chromočinicím přípravkem jako druhý procesní stupeň. Za tím účelem se oba tyto procesní stupně, které se podle dosavadního stavu techniky prováděly v rotujících činicích nádobách, z hlediska technického postupu oddělily. První procesní stupeň je proces difuzní a je možno jej urychlit zejména vysokými koncentracemi činicího přípravku. Technicky nákladný a kvalitu usně nepříznivě ovlivňující valchovací proces k tomu není nutný. Druhý procesní stupeň je endotermní chemická reakce, kterou je možno podstatně zjednodušit určenými, přesně regulovatelnými teplotami. Časovým zkrácením trvání celého procesu včetně odpadnutí piklování a otupování je možno provádět celý proces chromočinění jako proces kontinuální.

Obzvláště neúčelné je uskutečňování druhého procesního stupně v rotující činicí nádobě s pracovním stupněm otupování. Požadované vazby mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou se dosahuje, jak již výše zmíněno, dávkovaným přidáním slabě alkalických chemikálií a mírným ohřátím celého systému kůže, lázně a činicí nádoby teprve po několika hodinách ke konci vyčiňování. K ohřátí systému dochází, jak rovněž je známo, způsobem velmi neracionálním, a to přes pohon nádoby a její otáčení až po uvolnění energie při valchování uvnitř činicí nádoby. Zvýšení teploty systému závisí na otáčkách nádoby, ale také od velikosti vsázky, od objemu lázně, tepelné izolace činicí nádoby a dalších faktorů. Teplota systému zůstává často pod 35 °C a i v tomto rozsahu ji lze sotva řídit. Přes značné technické náklady se reakce mezi kožní hmotou a chromočinicím přípravkem urychlí jen nepatrně. Vyšší otáčky nádoby a menší

obsah lázně, které by vedly ke zvýšení teploty, zvyšují nebezpečí snížení kvality jako je např. vytažený líc, vydření lícu nebo tzv. volný líc. Nadto by musely být činičí nádoby vybaveny zesíleným pohonem.

Vyčiňování, které se ve druhém procesním stupni provádí za podstatně zvýšených teplot, tedy tzv. činění za tepla, vede bez otupování ke vzniku chromité usně stálé vůči varu po 3 až 4 hodinách. K tomu je ještě nutno připočítat dobu nutnou pro piklování. Topná instalace je umístěna v činičí nádobě anebo je napojena na přečerpávací systém pro lázeň vně činičí nádoby. Použitá technologie podmiňuje vytápění celého systému, když první procesní stupeň byl ukončen při pokojové teplotě. Taková zařízení se tedy nemohla z ekonomických důvodů, jako jsou izolace činičí nádoby a její střídavé ohřívání a ochlazování, technicky prosadit. Zmíněné nedostatky se odstraňují způsobem podle vynálezu, když kůže se po ukončení prvního procesního stupně oddělí od lázně a druhý procesní stupeň se provádí v tepelné komoře s přesně regulovatelnou teplotou. Teplota se volí tak, aby ležela pod teplotou srážení kůží podrobených chromování s výhodou v rozsahu od 50 °C do 105 °C. K přenosu tepla je vhodný vzduch, voda a jiná media. Kůže podrobené chromování se hladce rozprostře na kozy nebo palety nebo se ohřívají i zavěšené. Při kontinuálním stoupání teploty v tepelné komoře od 50 °C na 100 °C lze získat usně stálé vůči varu asi za 15 minut. Toto zjištění bylo překvapivé, protože tak krátkého času pro druhý procesní stupeň nebylo dosud nikdy dosaženo a také vazba mezi kožní hmotou a chromočinicím přípravkem byla dosud vždy popisována jako reakce vyžadující delší čas. Usně stálé vůči varu lze také získat tehdy, když na kůži podrobené chromováním působí v tepelné komoře konstantní teplota, např. 40 °C, 50 °C nebo 60 °C. Stálost vůči varu se pak dostavuje v závislosti na výšce teploty po asi 1 až 4 hodinách. Čím vyšší je zvolená teplota, tím kratší je trvání druhého procesního stupně.

Protože při použití způsobu podle vynálezu není zapotřebí otupování, dochází k úspoře chemikálií a odpadní vody se zatěžují menším množstvím škodlivých látek. Doba potřebná pro zpracování kůží v činičí nádobě se redukuje asi na 50 %. Šetří se drahé pracovní prostředky a energie, protože jako tepelné komory jsou vhodné jednoduché vyhřívatelné prostory. Obvyklé jedno až dvoudenní skladování chromitých usní po vyčiňování při pokojové teplotě ke zlepšení vazby mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou také odpadá, protože požadova-

ná pevnost vazby se dosahuje v krátké době působením tepla.

Časově zkrácené valchovací pohyby kůže snižují nebezpečí výskytu vad usní, jako je vydřený líc a volný líc.

Výše uvedené výhody vynálezu se však plně projeví teprve tehdy, když se první procesní stupeň zařadí do kontinuálního činičího procesu bez vzniku chromové činičí břečky. Při dosud obvyklém nekontinuálním činění v rotující činičí nádobě nepřijme do sebe kožní hmota asi 20–50 % použitých chromočinicích přípravků. Toto množství chromočinicích přípravků se zpravidla vypouští a zatěžuje odpadní vody. Částečně se tyto přípravky nákladnými postupy opět upravují k novému použití. Již zmíněné nebezpečí snížení kvality při valchování je v průběhu prvního procesního stupně v důsledku větší citlivosti kůže v té době ještě závažnějšího než v průběhu druhého procesního stupně. Kromě toho se při valchování jednotlivým částem kůže přivádí více energie. Tím se již v průběhu prvního procesního stupně v těchto částech kůže projevují nekontrolovatelné reakce mezi chromočinicím přípravkem a kožní hmotou. Rovnoměrné proniknutí chromočinicím přípravku až ke středu průřezu kůže ke konci prvního stupně se tím znemožňuje a vzrůstá nebezpečí vzniku hrubého nebo vytaženého lícu.

Tyto nedostatky se právě odstraňují kontinuálním prováděním prvního procesního stupně. Zvířecí kůže připravené k vyčiňování, odvápněné a případně mořené se ponoří do stacionární činičí nádoby naplněné chromočinicím přípravkem. Koncentrace činičího přípravku je 20 až 150 g Cr₂O₃/l, s výhodou 50 až 100 g Cr₂O₃/l. Chromování 3 mm silné zvířecí kůže trvá v závislosti na její předchozí úpravě a její poloze asi 4–8 min. Při době chromování 8 min., rychlosti dopravy 0,5 m/min. a vzdálenosti kůží 200 m na kontinuálně pracujícím dopravním zařízení, s výhodou na řetězovém dopravníku, postačí účinná délka nádoby 4 m k tomu, aby se za 8 hodin chromovalo 1 200 kůží.

Koncentrace a hodnota pH chromočinicím přípravku v činičí nádobě se udržuje na konstantní úrovni průběžnou úpravou. Stejně tak objem lázně se udržuje na konstantní hodnotě nastavením požadovaného stupně odvodnění kůží, případně i pomocí odpařování nebo přidávání vody. Aby se zabránilo nežádoucímu obohacování lázně rozptýlenými a sedimentujícími látkami, je lázeň podle potřeby příslušným způsobem přečerpávána a filtrována.

Transportní zařízení dopravuje kůže podrobené chromování do již popsané tepel-

né komory. Jestliže kůže podrobené procesu chromování procházejí tepelnými zónami se stoupající teplotou, lze získat asi za 20 min. chromité usně stálé vůči varu, k čemuž je podle dosavadního stavu techniky zapotřebí 6—10 hodin.

Příklad provedení

Partie hovězích kůží hmotnostní třídy 25,0 až 29,5 kg se připraví k činění obvyklým způsobem v mokré dílně. Nato se pikluje krátkým piklováním pomocí 0,7% kyseliny sírové na hmotu kůží a chromuje v činicím míchadle až chromočinicí přípravek pronikne k průřezu kůže. Potom se obvyklý činicí proces přeruší. Kůže podrobené procesu chromování se oddělí od lázně, rozprostřou na paletách a uloží v tepelné komoře při teplotě 65 °C. V průběhu 2 hodin se vytvoří chromité usně stálé vůči varu.

Tím, že odpadají pracovní otupování a vyčiňování ve vyčiňovacím míchadle, je možno zvýšit počet partií zpracovaných za časovou jednotku v jednom činicím míchadle. Zároveň klesají pracovní náklady a dochází k úspoře chemických látek potřebných k otupování.

Hovězí kůže se připravují obvyklým způsobem v mokré dílně, po loužení se štípají na tloušťku kůže 3 mm, jsou odvápněny, mořeny a vyprány. Nato jsou v prvním procesním stupni upevněny na řetězový dopravník v rozestupu 25 cm a jsou dopravovány rychlostí 0,25 m/min. chromovací lázně dlouhou 5 m tak, že jsou po dobu 8 min.

plně pokryty činicí břečkou. Koncentrace chromočinicí břečky, vyrobené z 33% alkalickeho chromsulfátového činicího přípravku s obsahem trojmocného kyslíčnicku chromitého 21,6 %, činí 10 %, přepočteno na Cr_2O_3 . Teplota chromovací lázně činí 20 °C. Spotřebovaný chromočinicí přípravek se doplňuje na vysoce koncentrovanou chromočinicí břečku, nepatrné ztráty lázně se vyrovnávají přidáním vody. Kůže podrobené chromování jsou po vyjetí v lázně stírány k odstranění nadbytečného činicího přípravku. V druhém procesním stupni je možno pracovat s dvěma variantami. Při použití první varianty se kůže podrobené chromování vedou za použití stejného řetězového dopravníku a stejné rychlosti do tepelné komory, která sestává z osmi topných segmentů, dlouhých vždy 1,5 m. Teplota vzduchu v prvním topném segmentu je 70 °C a v každém dalším topném segmentu je o 5 °C vyšší, takže teplota v posledním topném segmentu činí 105 °C. Poté, co usně projdou tepelnou komorou, jsou stálé vůči varu. Při použití druhé varianty se kůže podrobené chromování sejmou z řetězového dopravníku, rozprostřou na paletách a uskladní při teplotě 70 °C. Po 1,5 hod. vzniknou usně stálé vůči varu.

Vyrobene chromité usně se vyznačují jemným, hladkým, pevně přiléhajícím lícem a dobrou plností. Obsah kyslíčnicku chromitého je 4,8 % (ve střední části 4,7 %, na vnitřní straně a na lícové straně 4,9 %). Usně se dále upravují obvyklým způsobem.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob výroby usní vyznačený tím, že se chromočinění provádí ve dvou z hlediska technického postupu oddělených stupních, z nichž první stupeň spočívá v chromování a druhý stupeň v reakci mezi kožní hmotou a chromočinicím přípravkem, přičemž první stupeň se provádí v regulovatelném

teplotním rozsahu mezi 20 °C a 35 °C a druhý stupeň v regulovatelném teplotním rozsahu mezi 40 °C a 105 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že chromování a reakce mezi kožní hmotou a činicím přípravkem se provádějí v kontinuálním procesu.