

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129720

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 24 /P.238473/

Pierwszeństwo: 79 11 11 Związek
Socjalistycznych
Republik
Radzieckich

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

Int. Cl.³ C14C 3/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Centralny Naučno-Issledovatelskij Institut Kożewenno-Obuwnoj
Promyslennosti, Moskwa: Institut Chimii i Technologii Redkich
Elementov i Mineralnovo Syria Kolskogo Filiala Akademii Nauk SSSR,
Apatity Murmanskoy Oblasti /Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich/

SPOSÓB GARBOWANIA SKÓR

Przedmiotem wynalazku jest sposób garbowania skór z zastosowaniem garbnika tytanowego.

Znany jest z opisu patentowego St.Zjedn. Am. nr 3 938 951 sposób garbowania skór z zastosowaniem podwójnej soli siarczanej tytanu i amonu do garbowania odwapnionej i piklowanej, odwapnionej, piklowanej i chromowanej golicznej. Jednakże otrzymane skóry nie wykazują wymaganych parametrów jakościowych.

Celem wynalazku jest udoskonalenie sposobu garbowania, pozwalającego na podniesienie jakości skór. Według wynalazku sposób garbowania skór z zastosowaniem garbnika tytanowego polega na tym, że odwapnioną golicznę poddaje się obróbce substancjami, uaktywniającymi proces garbowania, wybranymi z grupy, składającej się z soli sodowej dwusulfodwunaftylometanu, bezwodnika ftalowego, azynu glinowo-potasowego, azynu glinowo-potasowego w mieszaninie z urotropiną, siarczanu amonowotytanowego i fenolowych oligomerów, rozproszonych w kwasach ligni nosulfonowych, po czym golicznę poddaje się obróbce garbnikiem tytanowym. Korzystnie jako substancję uaktywniającą proces garbowania, stosuje się sól sodową dwusulfodwunaftylometanu w ilości 1,5 - 2,5 % w stosunku do ciężaru golicznej. Albo jako substancję uaktywniającą proces garbowania stosuje się bezwodnik ftalowy w ilości 1,2 - 2,2 % w stosunku do ciężaru golicznej. Lub też jako substancję uaktywniającą proces garbowania stosuje się azyn glinowo-potasowy w ilości 1 - 3 % w stosunku do ciężaru golicznej. Albo jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się mieszaninę azynu glinowo-potasowego z urotropiną w ilości 1,8 - 5 % w stosunku do ciężaru golicznej, przy czym stosunek wzajemny składników mieszaniny zawiera się w przedziale 0,5 - 3,4. Lub jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się siarczan amonowotytanowy w ilości 5 - 15 % w stosunku do ciężaru golicznej. Albo jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się fenolowe oligomery, rozproszone w kwasach ligninosulfonowych w ilości 2,5-5,0 % w stosunku do ciężaru golicznej.

Korzystnie przed obróbką fenolowymi oligomerami, rozproszonymi w kwasach ligninosulfonowych, golicznę poddaje się chromowaniu.

Według korzystnej odmiany sposobu wedługu wynalazku odwapnioną lub odwapnioną i piklowaną, lub odwapnioną, piklowaną i chromowaną goliznę, garbuje się garbnikiem tytanowym w obecności substancji kompleksującej wybranej z grupy składającej się z kwasu mlekowego, azynu glinowo-potasowego, azynu glinowo-potasowego i produktów kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą, przy czym wymienione substancje wprowadza się w ilości 0,5 - 2,0 % w stosunku do ciężaru golizny. Otrzymany po garbowaniu tym sposobem skórzany półprodukt poddaje się obróbce chloroprenowym lateksem w ilości 1 - 6 % w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na suchą pozostałość.

W wyniku zastosowania substancji aktywujących według wynalazku, przyspiesza się proces garbowania, zwiększa się temperatura zgrzewania półproduktu, co w ostatecznym rezultacie prowadzi do polepszenia jakości gotowych skór. Na przykład, odporność na ścieranie skór w suchych warunkach zwiększa się o 10 - 20 % w porównaniu ze znanymi danymi.

Wprowadzenie kwasu mlekowego, azynu glinowo-potasowego lub produktów kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą podczas garbowania garbnikiem tytanowym pozwala na zwiększenie wydajności objętościowej skór i na obniżenie wodochłonności skór.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać jasne, elastyczne skóry o polepszonych wskaźnikach: odporności na ścieranie, wodochłonności i odporności higrotermicznej.

Sposób garbowania prowadzi się następująco. Goliznę otrzymaną z surowca z dużego bydła rogatego / krupony, części skóry pozostałe po oddzieleniu kruponu i inne/ załadunku się do bębna, nalewa wody o temperaturze 23 - 26° C, aż do uzyskania współczynnika cieczowego, równego 1,2 i wprowadza się substancje, uaktywniające proces garbowania /w procentach w stosunku do ciężaru golizny/: sól sodową dwusulfodwunaftylo-metanu w ilości 1,5 - 2,5 % lub bezwodnik ftalowy w ilości 1,2 - 2,2 % lub azyn glinowo-potasowy w ilości 1 - 3 % lub mieszaninę azynu glinowo-potasowego z urotropiną w ilości 1,8 - 5,0 %, przy czym wzajemny stosunek wymienionych składników zawiera się w przedziałach 0,5 - 3,4 lub siarczan amonowo-tytanyłowy w ilości 5 - 15 %.

Wymienione uaktywniające substancje pozwalają na przyspieszenie procesu garbowania i polepszają związanie garbnika tytanowego z kolagenem. Prowadzi to do zwiększenia zawartości garbnika w skórze, co dodatnio wpływa na jakość gotowych skór i zwiększa się wydajność objętościowa, odporność na ścieranie, zmniejsza się wodochłonność.

Po obróbce substancjami uaktywniającymi przeprowadza się garbowanie tytanowe. W tym celu wprowadza się garbnik tytanowy w ilości 4 - 6 % w stosunku do ciężaru golizny w przeliczeniu na TiO_2 i siarczan amonu w ilości 4 do 6 % w stosunku do ciężaru golizny. Ilość garbnika i siarczanu amonu zależy od ścisłości i grubości golizny. Garbowanie golizny zachodzi w ciągu 18 - 20 godzin podczas ruchu obrotowego bębna. Następnie prowadzi się zobojętnienie otrzymanego półproduktu skórzanego siarczanem sodu i urotropiną w ilości 3,5 % każdego w stosunku do ciężaru golizny.

Zobojętnianie kończy się po osiągnięciu pH półproduktu od 4 do 4,5. Następnie półprodukt przemywa się i podgarbowuje syntetycznymi garbnikami, wziętymi w ilości od 15 do 17 % substancji garbujących w stosunku do ciężaru golizny. Podgarbowywanie prowadzi się przy współczynniku cieczowym od 1,2 do 1,4 w temperaturze od 38 do 43° C w ciągu 2 - 3 dób. Otrzymany półprodukt przemywa się, wyciska, napełnia i natłuszcza. Do napełniania stosuje się następujące substancje: siarczan magnezu w ilości od 5 do 10 %, syrop od 5 do 10 %. Natłuszczenie prowadzi się stosując stałe, syntetyczne substancje natłuszczające. Następnie przeprowadza się procesy i operacje wykończeniowe.

W przypadku, kiedy stosuje się odwapnioną, piklowaną i chromowaną goliznę, proces piklowania prowadzi się kwasem siarkowym w obecności chlorku sodu lub siarczanu amonu. Zużycie kwasu wynosi 0,9-1,0%, chlorku sodu lub siarczanu amonu 6-7% w stosunku do ciężaru golizny, przy czym współczynnik cieczowy równy jest 0,8-1,0, temperatura wynosi od 18 do 20°C, pH półproduktu pod koniec piklowania 3,8-4,5 w warstwie zewnętrznej, a 5,0-6,0 w warstwie wewnętrznej.

Chromowanie prowadzi się ekstraktem chromowym w obrobionej wannie do piklowania. Zużycie garbnika chromowego wynosi 0,4 - 0,5 % w stosunku do ciężaru golizny. Następnie prowadzi się garbowanie tytanowe w świeżej wannie w obecności fenolowych oligomerów rozproszonych w kwasach ligninosulfonowych, branych w ilości 2,5 - 5,0 % w stosunku do ciężaru golizny. Dalsze procesy prowadzi się analogicznie do wyżej opisanych.

Kwas mlekowy, alun glinowo-potasowy i produkt kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą wprowadza się do procesu garbowania odwapnionej lub odwapnionej i piklowanej lub odwapnionej, piklowanej i chromowanej golizny w ilości 0,5 - 2 % w stosunku do ciężaru golizny. Wymienione dodatki polepszają jakość skór, a zwłaszcza zwiększają odporność skór na ścieranie i zmniejszają ich wodochłonność. Po garbowaniu półprodukt skórzany poddaje się w bębnie obróbce lateksem chloroprenowym, wziętym w ilości 1 - 6 % w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na suchą pozostałość.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady, które w niczym nie ograniczają zakresu ochrony wynalazku.

P r z y k ł a d I. Goliznę otrzymaną z surowca z dużego bydła rogatego /krąpony, części skóry pozostałe po oddzieleniu kruponu i inne/ ładuje się do bębna, nalewa wodę o temperaturze 26° C do uzyskania współczynnika cieczowego, równego 1,2 i wprowadza się sól sodową dwusulfodwunaftylometanu w ilości 2 % w stosunku do ciężaru golizny. Czas trwania obróbki golizny wymienionym roztworem w bębnie obrotowym wynosi 1,5 godziny, następnie dodaje się garbnik tytanowy w ilości 6 % w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na TiO_2 i siarczan amonowy w ilości 6 % w stosunku do ciężaru golizny. Ilość garbnika i siarczanu amonu zależy od szczelności i grubości golizny. Wszystkie wymienione składniki wprowadza się w suchej postaci. Podczas okracania się bębna w ciągu 20 godzin następuje garbowanie golizny. Następnie prowadzi się zobojętnienie otrzymanego półproduktu skórzanego siarczynem sodu i urotropiną w ilości każdego 3,5 % w stosunku do ciężaru golizny. Zobojętnienie kończy się po osiągnięciu przez produkt pH 4,5. Następnie półprodukt przemycia się wodą i podgarbowuje syntetycznymi garbnikami, wziętymi w ilości 17 % substancji garbujących w stosunku do ciężaru golizny. Jako syntetyczne garbniki stosuje się takie, które są trwałe w kwaśnym środowisku i odporne na działanie siarczanu amonu.

Podgarbowywanie prowadzi się przy współczynniku cieczowym 1,4 w temperaturze 40° C w ciągu 2 dob. Początkowo pH roztworu nie może być przy tym niższe niż 4. W celu zmniejszenia zjawiska tworzenia się piany podczas podgarbowywania wprowadza się jednocześnie z garbnikiem pastę garbarską lub sulfonowany tran w ilości 0,8 %. Następnie półprodukt przemycia się, wyciska, napełnia i natłuszcza. Do napełniania stosuje się następujące substancje: siarczan magnezu lub amonu w ilości 5% syrop 8 %. Natłuszczenie prowadzi się stosując stałe, syntetyczne substancje natłuszczone. Następnie prowadzi się procesy i operacje wykończeniowe. Wskaźniki otrzymanych skór są następujące: wydajność objętościowa 102 %, odporność na ścieranie w suchych warunkach 200 obrotów/mm, wodochłonność po dwóch godzinach 45 %.

P r z y k ł a d II. Uprzednio odwapnioną goliznę ładowuje się do bębna, nalewa wody o temperaturze 26° C do uzyskania współczynnika cieczowego, równego 1,2 i wprowadza się bezwodnik ftalowy w ilości 2,0 % w stosunku do ciężaru golizny. Dalszą obróbkę golizny prowadzi się w warunkach, opisanych w przykładzie I. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie I.

P r z y k ł a d III. Obróbkę golizny prowadzi się tak, jak w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że przed garbowaniem goliznę poddaje się obróbce ałunem glinowo-potasowym w ilości 3 % w stosunku do ciężaru golizny. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie I.

P r z y k ł a d IV. Garbowanie odwapnionej golizny prowadzi się w warunkach, opisanych w przykładzie I. Przed garbowaniem goliznę poddaje się obróbce mieszaniną ałunu glinowo-potasowego z urotropiną w ilości 3,5% w stosunku do ciężaru golizny, przy zachowaniu wzajemnych stosunków wymienionych składników w przedziałach 2,5. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie I.

P r z y k ł a d V. Garbowanie odwapnionej golizny prowadzi się tak, jak w przykładzie I. Przed garbowaniem goliznę poddaje się obróbce siarczanem amonowotytanowym w ilości 3 % w stosunku do ciężaru golizny. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie I.

P r z y k ł a d VI. Przed garbowaniem chromowaną uprzednio goliznę poddaje się obróbce rozpuszczonymi w kwasach ligninosulfonowych oligomerami fenolowymi w ilości 3,5 % w stosunku do ciężaru golizny. Dalsze etapy obróbki półproduktu skórzanego prowadzi się w warunkach opisanych w przykładzie I. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie I.

P r z y k ł a d VII. Odwapnioną goliznę, uzyskaną z surowca z dużego bydła rogatego, ładuje się do bębna, nalewa wody o temperaturze 26°C do osiągnięcia współczynnika cieczowego równego 1,2 i wprowadza się garbnik tytanowy w ilości 6 % w stosunku do ciężaru golizny w przeliczeniu na TiO_2 i siarczan amonu w ilości 6 % w stosunku do ciężaru golizny. Wszystkie wymienione składniki wprowadza się w suchej postaci. Jednocześnie dodaje się do wanny kwas mlekowy w ilości 0,8 % w stosunku do ciężaru golizny. Czas trwania garbowania w wymienionym roztworze wynosi 22 godziny. Następnie prowadzi się zubożenie otrzymanego skórzanego półproduktu siarczynem sodowym i urotropiną, wziętymi w ilości 3,5 % każdego w stosunku do ciężaru golizny. Zubożenie zakańczają się po osiągnięciu przez półprodukt pH o wartości 4,5. Następnie półprodukt przemycza się wodą i podgarbowuje się garbnikami syntetycznymi. Dalsze etapy obróbki półproduktu prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I. Zastosowanie kwasu mlekowego w procesie garbowania polepsza jakość skór, o czym świadczą ich wskaźniki: wydajność objętościowa - 105 %, odporność na ścieranie w suchych warunkach - 210 obrotów/mm, wodochłonność po 2 godzinach - 45 %.

P r z y k ł a d VIII. Garbowanie odwapnionej golizny wykonuje się tak, jak w przykładzie VII, z tą tylko różnicą, że po zubożeniu półproduktu, poddaje się go obróbce lateksem chloroprenowym, wziętym w ilości 3 % w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na suchą pozostałość. Czas trwania obróbki wynosi jedną godzinę. Obróbka półproduktu lateksem chloroprenowym znacznie zwiększa odporność skór na ścieranie, która w tym przypadku wynosi 250 obrotów/mm.

P r z y k ł a d IX. Odwapnioną i piklowaną goliznę poddaje się obróbce w taki sam sposób jak podano w przykładzie VII z tym, że podczas garbowania wprowadza się ałun glinowo-potasowy w ilości 2 % w stosunku do ciężaru golizny. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie VII.

P r z y k ł a d X. Odwapnioną i piklowaną goliznę poddaje się obróbce w sposób podany w przykładzie VII, przy czym podczas garbowania wprowadza się ałun glinowo-potasowy w ilości 2 % w stosunku do ciężaru golizny. Po zubożeniu półproduktu poddaje się obróbce lateksem chloroprenowym, wziętym w ilości 2 % w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na suchą pozostałość. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie VII.

P r z y k ł a d XI. Odwapnioną, piklowaną i chromowaną goliczną poddaje się obróbce w sposób podany w przykładzie VII z tym, że podczas garbowania wprowadza się substancję będącą produktem kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą, w ilości 1,0 % w stosunku do ciężaru goliczny. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie VII.

P r z y k ł a d XII. Odwapnioną, piklowaną i chromowaną goliczną poddaje się obróbce w sposób podany w przykładzie VII z tym, że podczas garbowania wprowadza się produkt kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą w ilości 1 %. Po zubożeniu półproduktu, poddaje się obróbce lateksem chloroprenowym, wziętym w ilości 2 % w stosunku do ciężaru goliczny, w przeliczeniu na suchą pozostałość. Wskaźniki skór są analogiczne do przytoczonych w przykładzie VIII.

Skóry otrzymane przy zastosowaniu garbnika tytanowego według przykładów I-XII wykazują następujące fizyko-mechaniczne własności: wytrzymałość na rozciąganie 26 - 31 MPa, wydłużenie - 13-14 %, odporność na ścieranie / odporność na zużycie ściernie/: w suchych warunkach 180 - 250 obrotów/mm, w mokrych warunkach 5,8 - 9,0 godz./mm, wodochłonność po dwóch godzinach 42 - 45 %, odporność higrotermiczna 90 - 100 %.

Skóry otrzymane przy zastosowaniu garbnika tytanowego, charakteryzują się zwiększoną wodoodpornością, odpornością na działanie potu, odpornością na pleśnienie i na długotrwałe przechowywanie bez zmiany właściwości.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób garbowania skór z zastosowaniem garbnika tytanowego, z n a m i e n n y t y m, że odwapnioną goliczną poddaje się obróbce substancjami, uaktywniającymi proces garbowania, wybranymi z grupy, składającej się z soli sodowej dwusulfodwunaftylometanu, bezwodnika ftalowego, azynu glinowo-potasowego, azynu glinowo-potasowego w mieszaninie z urotropiną, siarczanu amonowotytanowego i fenolowych oligomerów, rozproszonych w kwasach ligninosulfonowych, po czym goliczną poddaje się obróbce garbnikiem tytanowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję uaktywniającą proces garbowania, stosuje się sól sodową dwusulfodwunaftylometanu w ilości 1,5 - 2,5 % w stosunku do ciężaru goliczny.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję uaktywniającą proces garbowania, stosuje się bezwodnik ftalowy w ilości 1,2 - 2,2 % w stosunku do ciężaru goliczny.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję uaktywniającą proces garbowania, stosuje się azyn glinowo-potasowy w ilości 1 - 3 % w stosunku do ciężaru goliczny.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się mieszaninę azynu glinowo-potasowego z urotropiną w ilości 1,8 - 5 % w stosunku do ciężaru goliczny, przy czym stosunek wzajemny składników mieszaniny zawiera się w przedziale 0,5 - 3,4.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się siarczan amonowotytanowy w ilości 5-15 % w stosunku do ciężaru goliczny.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako składnik uaktywniający proces garbowania stosuje się fenolowe oligomery, rozproszone w kwasach ligninosulfonowych w ilości 2,5 - 5,0 % w stosunku do ciężaru goliczny.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 7, z n a m i e n n y t y m, że przed obróbką fenolowymi oligomerami, rozproszonymi w kwasach ligninosulfonowych, golizną poddaje się chromowaniu.

9. Sposób garbowania skór, z n a m i e n n y t y m, że odwapnioną lub odwapnioną i piklowaną lub odwapnioną, piklowaną i chromowaną golizną, garbuje się garbnikiem tytanowym w obecności substancji kompleksującej, wybranej z grupy składającej się z kwasu mlekowego, azunu glinowo-potasowego, azunu glinowo-potasowego i produktów kondensacji syntetycznych kwasów tłuszczowych z trójetanoloaminą, przy czym wymienione substancje wprowadza się w ilości 0,5 - 2,0 % w stosunku do ciężaru golizny.

10. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że otrzymany po garbowaniu skórzany półprodukt poddaje się obróbce chloroprenowym lateksem w ilości 1-6% w stosunku do ciężaru golizny, w przeliczeniu na suchą pozostałość.