



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **143076** (13) **U**
(51) МПК
C14C 3/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2020 00449	(72) Винахідник(и): Жалдак Марина Павлівна (UA), Мокроусова Олена Романівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 27.01.2020	(73) Власник(и): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТОРГОВЕЛЬНО-ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.07.2020	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2020, Бюл.№ 13	

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ШКІР

(57) Реферат:

Спосіб виробництва шкір включає дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині в два прийоми з використанням хромового дубителя та алюмосилікату, при цьому спочатку до відпрацьованої пікельної рідини додають хромовий дубитель, потім в робочу дубильну рідину як алюмосилікат вводять модифіковану дисперсію монтморилоніту, після цього здійснюють підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію. Хромовий дубитель додають з витратою 0,75-1,0 % Cr_2O_3 від маси голини, як модифіковану дисперсію монтморилоніту використовують дисперсію монтморилоніту, модифіковану сполуками алюмінію, з витратою 2,5-3,0 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал, а основність дубильних сполук підвищують карбонатом натрію у кількості 0,4-0,5 % від маси голини.

UA 143076 U

Корисна модель належить до шкіряної промисловості, зокрема до способу обробки натуральних шкір.

Один із способів дублення шкір є обробка голини основним сульфатом хрому (III) [Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри: [навчальний посібник] - 1-е видання / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат. - К.: Фенікс, 2009. - 580 с.]. Витрати хромового дубителя складають - 1,7-2,0 % Cr_2O_3 від маси голини. Головним недоліком даного способу дублення є низький рівень відпрацювання хромових сполук, при цьому у стічних водах може бути до 40 % невідпрацьованих дубильних сполук хрому, що негативно впливає на навколишнє середовище та призводить до нераціонального використання хімічних матеріалів.

Відомо спосіб виробництва шкір, що включає дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині у декілька етапів із використанням основного сульфату хрому (III) та алюмосилікату. [Способ выработки кожи: А.с. 1675334 СССР, кл. С14С3/04, 3/06, 3/24. / В. Ф. Сидорин, ЖЩ Дербаремдикер, А. В. Голубев, А. А. Горбачев, Р. Д. Люмкис, В.И.Харлашкин (СССР). № 4679871/12; Заявл. 18.04.89; Опубл. 07.09.91, Бюл. № 33]. На першому етапі до пікельного розчину вносять 0,35 % хромового дубителя від маси голини в перерахунку на Cr_2O_3 та дубильні сполуки алюмінію в кількості 0,15-0,20 % Al_2O_3 від маси голини. Після ретельного обертання протягом 2-х годин додають 0,2-0,4 % алюмосилікату натрію та 0,1-0,15 % карбонату натрію для підвищення основності сполук хрому. Процес продовжують ще 30-60 хв. та віджимають і стругають напівфабрикат. Наступний етап обробки включає введення хромового дубителя в кількості 1,55 % в перерахунку на Cr_2O_3 від маси струганого напівфабрикату Через 2 години від початку процесу додають карбонат натрію у кількості 1,2 % від маси напівфабрикату до робочої рідини. Після ретельного обертання протягом 3-х годин з початку другого етапу обробки додають 1,15-1,25 % алюмосилікату натрію від маси струганого напівфабрикату. Тривалість другого етапу дублення 4 год. Хоча даний спосіб зменшує кількість хромового дубителя під час виробництва шкір. Але має ряд недоліків, головні з яких це складність виконання, використання великої кількості різних матеріалів та введення їх у декілька етапів.

Найближчим аналогом є спосіб виробництва шкір шляхом двостадійного дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині з використанням хромового дубителя та алюмосилікату [Способ производства шкур: пат. на корисну модель 105519 Україна. № u201508734; заявл. 10.09.2015; опубл. 25.03.2016, Бюл. № 6. 4 с]. Згідно з корисною моделлю на першій стадії дублення вводять хромовий дубитель з витратою 1,0-1,25 % Cr_2O_3 від маси голини. Тривалість обертання 1 год. Наступна стадія включає введення до робочої дубильної рідини модифікованої дисперсії монтморилоніту (обробленої попередньо карбонатом натрію з витратою 6,0 % від маси сухого мінералу та хромовим дубителем з витратою 10,0 % Cr_2O_3 від маси сухого мінералу) в кількості 2,0-2,5 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал. Дублення продовжують ще 3 год. Після цього здійснюється підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію у кількості 0,5 % від маси голини. Даний спосіб сприяє зменшенню витрат сполук хрому шляхом їх часткової заміни на модифіковану дисперсію монтморилоніту, загальні витрати основного сульфату хрому становлять 1,25-1,5 % від маси голини, однак близько 30 % все рівно залишається у відпрацьованих рідинах, що створює відповідне екологічне навантаження на навколишнє середовище.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити такий спосіб виробництва шкір, при якому зміною параметрів дублення голини, забезпечилось зменшення витрат хромового дубителя, покращення ступеня відпрацювання дубильних сполук та покращення рівня якості готових шкір.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб виробництва шкір, що включає дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині в два прийоми з використанням хромового дубителя та алюмосилікату, при цьому спочатку до відпрацьованої пікельної рідини додають хромовий дубитель, потім в робочу дубильну рідину як алюмосилікат вводять модифіковану дисперсію монтморилоніту, після цього здійснюють підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію, згідно з корисною моделлю, хромовий дубитель додають з витратою 0,75-1,0 % Cr_2O_3 від маси голини, як модифіковану дисперсію монтморилоніту використовують дисперсію монтморилоніту, модифіковану сполуками алюмінію, з витратою 2,5-3,0 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал, а основність дубильних сполук підвищують карбонатом натрію у кількості 0,4-0,5 % від маси голини.

Дисперсію монтморилоніту, модифіковану сполуками алюмінію, отримують послідовною обробкою водної дисперсії монтморилоніту карбонатом натрію з витратою 6,0 % від маси сухого мінералу та наступним введенням як сполук алюмінію - алюмокалієвих галунів з витратою 5,0 % Al_2O_3 від маси сухого мінералу.

Модифіковану дисперсію монтморилоніту отримують послідовною обробкою його водної дисперсії карбонатом натрію та сполуками алюмінію. Спочатку до водної дисперсії монтморилоніту концентрацією 100 г/л додають карбонат натрію у вигляді 10 %-го розчину з витратою 6,0 % від маси сухого мінералу. При цьому рН отриманої дисперсії становить 7,0-7,5.

5 Наступний етап обробки дисперсії натрій-монтморилоніту передбачає введення як сполук алюмінію - алюмокалієвих галунів, з витратою 5,0 % Al_2O_3 від маси сухого мінералу. Рівень рН модифікованої сполуками (алюмінію дисперсії монтморилоніту становить 3,5-4,0.

Введення модифікованої дисперсії монтморилоніту на стадії дублення забезпечує створення додаткових зв'язків в структурі дерми, що обумовлює більш ефективну взаємодію сполук хрому та алюмінію з колагеном та, відповідно, сприяє ефективнішому структуруванню дерми. У зв'язку з цим можна передбачити більш раціональне використання сполук хрому на дубленні. Зазначене свідчить про можливість зменшення загальної кількості хромового дубителя, покращення його відпрацювання у робочих рідинах, а отже, вирішення завдання екологізації виробництва та підвищення безпечності натуральних шкір, в тому числі для дитячого взуття.

15

Заявлений спосіб виробництва шкір здійснюють таким чином.

Обробку голини до пікелювання включно виконують за діючою технологією виробництва еластичних шкір із козлини [Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри: [навчальний посібник] у 1-е, видання / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат. - К.: Фенікс, 2009. - 580 с.]. За індикатором (фенолфталеїном) та органолептично перевіряють пропикельованість голини, рівень рН відпрацьованої пікельної рідини - 2,5-2,8.

20

Для дублення голини у відпрацьований пікельний розчин вносять хромовий дубитель в перерахунку на Cr_2O_3 від маси голини. Тривалість оброки 1 год. Органолептично перевіряють пофарбування голини дубителем у найтовщій ділянці до наскрізного зеленого кольору. Потім в робочу рідину додають модифіковану дисперсію монтморилоніту. Обертають ще протягом 3-х годин. Після цього для підвищення основності дубильних сполук при безперервному обертанні у 3 прийоми з інтервалом 30 хвилин додають карбонат натрію у вигляді 10 %. Після досягнення рівня рН 4,0-4,5 та отримання напівфабрикату, стійкого до проби на гідротермічну стійкість, дублення завершують.

25

Отриманий після дублення напівфабрикат повинен бути без стяжки, заминів, з гладкою, шовковистою лицьовою поверхнею.

30

Наступні етапи обробки шкіряного напівфабрикату виконують згідне діючої технології.

Спосіб 1.

Для дублення голини до відпрацьованого пікельного розчину вводять хромовий дубитель з основністю 38-40 % в кількості 1,0 % Cr_2O_3 від маси голини; РК 0,8; температура 20-22 °С. Тривалість обробки 1 год. Перевіряють органолептично профарбованість зрізу дерми (у найтовщій ділянці дослідного зразка наскрізний зелений колір). На наступному етапі в робочу рідину додають модифіковану дисперсію монтморилоніту в кількості 2,5 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал. Обробку ще продовжують 3 год. Потім при безперервному обертанні барабана, для підвищення основності дубильних сполук до розчину додають карбонат натрію з витратою 0,6 % від маси голини у вигляді 10 % розчину у 3 прийоми з інтервалом 30 хвилин. У відпрацьованій рідині концентрація Cr_2O_3 -1,55, г/л. Ступінь відпрацювання дубильних сполук хрому - 84,5 %. Рівень рН відпрацьованої дубильної рідини - 4,2.

35

40

Спосіб 2.

45

Аналогічно дубленню за способом 1. Витрати хромового дубителя з основністю 38-40 % становлять 0,75 % Cr_2O_3 від маси голини; РК - 0,8; температура 20-22 °С; витрати модифікованої дисперсії монтморилоніту - 3,0 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал. Для підвищення основності дубильних сполук витрати карбонату натрію становлять 0,4 %. У відпрацьованій рідині концентрація Cr_2O_3 -0,98 г/л. Ступінь відпрацювання дубильних сполук хрому - 86,9 %. Рівень рН відпрацьованої дубильної рідини - 4,3.

50

Спосіб 3.

Аналогічно дубленню за способом 1. Витрати хромового дубителя з основністю 38-40 % становлять 0,5 % Cr_2O_3 від маси голини; РК - 0,8; температура 20-22 °С; витрати модифікованої дисперсії монтморилоніту - 3,5 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал. Для підвищення основності дубильних сполук витрати карбонату натрію становлять 0,5 %. У відпрацьованій рідині концентрація Cr_2O_3 -0,89 г/л. Ступінь відпрацювання дубильних сполук хрому - 82,2 %. Рівень рН відпрацьованої дубильної рідини - 4,3.

55

Показники якості готових шкір, обробка яких проводилась за способами 1-3 та найближчим аналогом представлені в таблиці.

60

Показники якості готових шкір

Показники готових шкір	Способи обробки			
	1	2	3	Найближчий аналог
Вихід площі шкіри, %	105,4	106,1	102,6	100,0
Уявна питома вага, г/см ³	0,497	0,511	0,485	0,632
Жорсткість D, Н	4,9	4,8	4,9	5,0
Межа міцності при розтягуванні, × 10 МПа	1,98	2,01	1,91	2,04
Видовження при нарузі 10 МПа, %	32,5	32,6	31,3	31,8
Видовження при розриві, %	57,0	55,7	54,1	57,5
Вміст в шкірі, %:				
вологи				
мінеральних речовин*	14,5	14,2	13,8	14,1
Cr ₂ O ₃ *	9,0	9,2	9,3	9,1
речовини, що екстрагуються органічними розчинниками*	4,4	4,1	3,8	4,7
	6,7	6,8	6,7	6,4
Температура зварювання, °С	109	109	108	107
Намокання, %:				
через 2 год.;	181,6	175,1	169,3	182,3
через 24 год.	191,0	179,8	177,9	191,3
Відносна повітропроникність, см / см	1450	1430	1390	1510

*в перерахунку на абсолютно суху речовину

5 За результатами показників отриманих шкір можна зробити висновок, що запропонований спосіб виробництва шкір, порівняно з найближчим аналогом, за всіма способами дозволяє отримати шкіру з більшим виходом площі, меншою жорсткістю, вищою гідротермічною стійкістю (температурою зварювання) та меншим рівнем намоканням у воді.

За органолептичною оцінкою, шкіри, отримані за пропонованим способом, більш еластичні, з м'якою та гладкою лицьовою поверхнею.

10 За показниками хімічного складу та фізико-механічних властивостей отримані шкіри всіх способів обробки відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 "Шкіра для верху взуття. Технічні умови".

15 Використання для дублення голени хромового дубителя з витратою 1,0 % Cr₂O₃ від маси голени та введення модифікованої дисперсії монтморилоніту на рівні 2,5 % в перерахунку на сухий мінерал призводить до підвищення відпрацювання сполук хрому (спосіб 1). Для цього способу характерне збільшення площі виходу шкір на 5,4, % від аналога, зростання; температури зварювання, зменшення повітропроникності та незначне зменшення рівня намокання. Показники фізико-механічних властивостей майже ідентичні відповідним показниками шкір, що отримані з аналогом.

20 Максимальне зменшення витрат хромового дубителя до рівня 0,5 % Cr₂O₃ від маси голени та введення модифікованої дисперсії монтморилоніту з витратою 3,5 % в перерахунку на сухий мінерал сприяє збільшенню виходу шкіри по площі тільки на 2,6 %, зниженню рівня намокання, в переліку, фізико-механічних показників знижується видовження при розриві, що свідчить про краще структурування дерми шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту (спосіб 3).

25 В результаті аналізу показників якості готових шкір, оптимальними витратами хромового дубителя можна вважати 0,75 % Cr₂O₃ та модифікованої дисперсії монтморилоніту 3,0 % в перерахунку на сухий мінерал від маси голени (спосіб 2). Введення модифікованої дисперсії монтморилоніту та суміщене застосування із хромовим дубителем дозволяє отримати більш м'яку шкіру з підвищеним на 6,1 % виходом за площею, що свідчить про раціональне використання сировини. Крім того, спостерігається покращення фізико-механічних показників, зменшення жорсткості шкір та підвищення стійкості до намокання. Слід зазначити, що суттєве зменшення; витрат хромового дубителя сприяє досягненню необхідного вмісту у шкірі Cr₂O₃ згідно з нормативами. При цьому вдається досягти максимального рівня відпрацювання

хромового дубителя під час дублення до 86,9 %, що свідчить про ефективне використання дубителя.

Таким чином, виходячи з аналізу представлених показників якості готових шкір, оптимальними витратами хромового дубителя та модифікованої дисперсії монтморилоніту для дублення шкір можна вважати витрати 0,75-1,0 % Cr_2O_3 та 2,5-3,0 % сухого мінералу від маси голини (варіант 1,2). Дублення шкір за даними способами дозволяє отримати м'яку шкіру з підвищеним виходом за площею, зменшеною жорсткістю, достатньою стійкістю до намокання та підвищеною гідротермічною стійкістю. В цілому, за показниками якості отримані шкіри задовольняють вимоги стандарту, спостерігається раціональне використання сировини та хромового дубителя.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб виробництва шкір, що включає дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині в два прийоми з використанням хромового дубителя та алюмосилікату, при цьому спочатку до відпрацьованої пікельної рідини додають хромовий дубитель, потім в робочу дубильну рідину як алюмосилікат вводять модифіковану дисперсію монтморилоніту, після цього здійснюють підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію, який **відрізняється** тим, що хромовий дубитель додають з витратою 0,75-1,0 % Cr_2O_3 від маси голини, як модифіковану дисперсію монтморилоніту використовують дисперсію монтморилоніту, модифіковану сполуками алюмінію, з витратою 2,5-3,0 % від маси голини в перерахунку на сухий мінерал, а основність дубильних сполук підвищують карбонатом натрію у кількості 0,4-0,5 % від маси голини.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що дисперсію монтморилоніту, модифіковану сполуками алюмінію, отримують послідовною обробкою водної дисперсії монтморилоніту карбонатом натрію з витратою 6,0 % від маси сухого мінералу та наступним введенням як сполук алюмінію - алюмокалієвих галунів з витратою 5,0 % Al_2O_3 від маси сухого мінералу.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601