

(19)



(10) **LT 3608 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3608**

(51) Int.Cl.⁵: **C14C 3/06**

(21) Paraiškos numeris: **IP1415**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 10 22**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(72) Išradėjas:
Juozas Musnickas, LT
Grażina Budreikienė, LT

(73) Patent savininkas:
Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:
Chromo ekstrakto paruošimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso trivalenčio chromo kompleksinių junginių gavimo būdams ir gali būti naudojamas odų ir kailių išdirbimui.

Išradimo tikslas - paruošti chromo ekstraktą, pasižymintį didesniu aktyvumu odos rauginimo procese ir sumažinantį nutekamųjų vandenų užterštumą.

Šis tikslas pasiekiamas, kai chromo ekstraktas ruošiamas natrio arba kalio dichromatą redukuojant baltyminės kilmės medžiagomis, pvz. odų gamybos atlieka - šeriais.

Ekstraktas, paruoštas chromą redukuojant baltymine medžiaga, pvz. šeriais, pasižymi didesniu aktyvumu odos rauginimo procese, kadangi organinių rūgščių likučiais maskuoti chromo kompleksai greičiau difunduoja į odą ir stipriau susiriša su kolagenu, mažesnė chromo junginių koncentracija tirpale po rauginimo, tuo pačiu mažiau teršiami nutekamieji vandenys. Be to, odą raugina ir nepašarminus rauginimo tirpalo iki pH 3,6-4,0, ypač tai pastebima rauginant koncentruotais tirpalais užpurškimo metodu; šiuo atveju visai neteršiami nutekamieji vandenys.

Išradimas priklauso trivalenčio chromo kompleksinių junginių gavimo būdams ir gali būti naudojamas odų ir kailių išdirbimui.

- 5 Žinomi chromo ekstraktų paruošimo būdai dichromatą sieros rūgšties tirpale redukuojant organiniais junginiais: angliavandeniais, glicerinu, sulfitceliulioziniu ekstraktu, chromuotų odų drožlėmis, medžio pjuvenomis, medvilnės nuošukomis [Химия и технология кожи и меха. Под ред. И. П. Страхова. М., Легпромбытиздат, 1985.], sulfitiniais žliaugtais [Autorinis liudijimas buv. SU Nr. 141249, 1961], formalinu [Autorinis liudijimas buv. SU Nr. 889621, 1981].
- 15 Visais žinomais būdais paruoštų chromo ekstraktų trūkumas tas, kad odų ir kailių rauginimo procese būtina tiksliai reguliuoti junginių bazingumą panaudojant pašarminančias medžiagas. Geresnėmis rauginimo savybėmis pasižymintys chromo ekstraktai ruošiami naudojant angliavandenių grupei priklausančius reduktorius - gliukozę, melasą, sirupą, kurie yra maistinės medžiagos. Kitomis medžiagomis redukuoti chromo ekstraktai mažiau aktyvūs rauginimo procese, odų ir kailių gaminiai būna blogesnių savybių.
- 25 Pagal techninę esmę ir norimą gauti efektą labiausiai artimas siūlomam būdai chromo ekstrakto paruošimo būdas dichromatą sieros rūgšties tirpale redukuojant gliukoze [Takenouchi K. JALCA, 1980, vol. 75, N 5, p.150 - 166(prototipas)].
- 30
- 35 Šio būdo esminis trūkumas tas, kad rauginimo procese naudojant tokią chromo ekstraktą oda sugeria tik dalį chromo junginių, o likusi tirpale dalis nuostolinga, užteršia nutekamuosius vandenį biologiškai kenksmingais junginiais. O tais atvejais, kai panaudoti chromo rauginantieji tirpalai recirkuliuojami, net ir po ko-

regavimo jie dar mažiau aktyvūs dėl chromo sudėties ir dalelių dydžio pasikeitimo, vykstančio pašarminimo metu.

5 Išradimo tikslas yra paruošti chromo ekstraktą, pasi-
žyminti didesniu aktyvumu odos rauginimo procese ir
sumažinantį nutekamųjų vandenų užterštumą.

10 Šis tikslas pasiekiamas, kai chromo ekstraktas ruošia-
mas natrio arba kalio dichromatą redukuojant baltyminės
kilmės medžiagomis, pvz. odų gamybos atlieka - šeriais.

15 Išradimo esmė yra tame, kad dichromato redukavimui vie-
toje gliukozės yra naudojama baltyminė medžiaga - še-
riai. Kadangi baltyminė medžiaga chromo redukavimo
procesu nepilnai oksiduojasi, organinių rūgščių liku-
čiai prasiskverbia į chromo komplekso vidinę sferą ir
pagerina aktyvumą rauginimo procese.

Chromo ekstrakto paruošimo metodika:

20 100 g natrio arba kalio dichromato ištirpinama karštame
70 - 90°C vandenyje, kurio tūris 200 % nuo dichromato
masės. Po to maišant pilama 100 g koncentruotos sieros
rūgšties (100 %), jos tūris ekvivalentiškas 33% bazin-
25 gumui. Susmulkinti šeriai palaipsniui suberiami į pa-
rūgštintą dichromato tirpalą nepertraukiant maišymo.
Bendras reduktoriaus kiekis iki 23 % nuo dichromato
masės. Ekstrakto virimo procesas tęsiamas iki tirpalas
įgauna melsvai žalią spalvą, trukmė 60 min. Paruoštas
30 chromo ekstraktas išvaizda nesiskiria nuo paruošto ži-
nomu būdu ekstrakto ir visiškai skaidrus.

Analitiniai chromo ekstraktų rodikliai pateikti 1
lentelėje.

1 lentelė

Chromo ekstraktų rodikliai

Rodiklis	Prototipas	Siūlomas būdas
Chromo oksido koncentracija, g/l	304,9	316,6
Bazingumas, %	33,2	31,0
Tankis, g/cm ³	1,589	1,532
1,0 g/l (Cr ₂ O ₃) koncentracijos tirpalo pH	3,03	3,08
1,0 g/l (Cr ₂ O ₃) koncentracijos tirpalo susidrumstimo pH (šarminama 0,1 Na ₂ CO ₃)	6,00	6,25
Organinių rūgščių koncentracija, %	6,4	8,1

5

Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad reduktoriumi naudojant baltyminę medžiagą gaunasi mažesnio bazingumo (31,0 %) ekstraktas ir jame yra daugiau organinių rūgščių (8,1 %), kurios prasiskverbia į trivalenčio chromo komplekso vidinę sferą ir ją maskuoja. Maskavimas pastebimas šarminant praskiestus tirpalus natrio karbonato tirpalu. Šis chromo ekstrakto tirpalas susidrumščia esant pH 6,25, tuo tarpu redukuoto gliukoze atveju - pH 6,00.

10

15

Pasiūlytu būdu paruoštas chromo ekstraktas naudojamas kolageno rauginimui.

20

1 pavyzdys. Apie chromo ekstraktų aktyvumą rauginimo procese sprendžiama iš jų sąveikos su želatina ir jos lydymosi temperatūros pasikeitimo. Tuo tikslu ruošėme želatinos ir chromo junginio tirpalus, juos sumaišėme ir koregavome pH iki 2,8 arba 3,8. Želatinos koncentracija paruoštuose tirpaluose buvo 8 %, o chromo

druskos, perskaičiavus į Cr_2O_3 , koncentracija 2 % nuo želatinos masės. Paruoštus želatinos rauginimo tirpalus laikėme 35°C temperatūroje. Želatinos rauginimo duomenys pateikti 2 lentelėje.

5

2 lentelė

Želatinos rauginimo duomenys

Chromo ekstrakto paruošimo būdas	Želatinos rauginimo pH	Želatinos lydymosi $t^\circ\text{-a}$, $^\circ\text{C}$	
		po 1 val.	po 20 val.
Prototipas	2,8	Gelis nesusidarė	55
	3,8	100	100
Siūlomas būdas	2,8	Gelis nesusidarė	98
	3,8	101	102

10

Iš 2 lentelės duomenų matome, kad siūlomas ekstraktas želatiną raugina ir esant pH 2,8 - po 20 val. rauginimo želatinos lydymosi temperatūra 98°C (grynos želatinos lydymosi temperatūra po 20 val. termostataavimo 38°C).
 15 Matome, kad esant pH 3,8 po 1 val. ir po 20 val. rauginimo želatinos lydymosi temperatūra 1 ir 2°C didesnė tuo atveju, kai rauginama ekstraktu, paruoštu redukuojant chromą šeriais.

20 **2 pavyzdys.**

Apie chromo ekstraktų aktyvumą rauginimo procese sprendėme iš jų sąveikos su plikės milteliais. 1g plikės miltelių pikeliavome skirtingos sudėties buferiniame tirpale (NaClO_4 - HClO_4), kurio tūris buvo 10 ml. .Po
 25 2 val. išlaikymo tirpalų pH buvo 2,5, 3,0, 3,5, ar 4,0. Į šiuos tirpalus supylėme po 20 ml chromo ekstrakto tirpale, kuriame chromo oksido koncentracija 16,0 g/l. Plikės miltelius rauginome 26 val. 30°C temperatūroje.

Plikės miltelių rauginimo duomenys patiekti 3 lentelėje.

3 lentelė

5

Plikės miltelių rauginimo duomenys

Chromo ekstrakto paruošimo būdas	Rauginimo tirpalo pH	Cr ₂ O ₃ sugėrimas, %		
		po 3 val.	po 5 val.	po 26 val.
Prototipas	2,5	39,4	46,0	47,9
	3,0	43,3	46,9	52,1
	3,5	44,2	47,6	54,8
	4,0	47,0	48,4	55,2
Siūlomas būdas	2,5	45,8	48,0	49,1
	3,0	47,0	49,9	53,9
	3,5	48,4	50,5	55,7
	4,0	48,7	52,6	56,7

10 Iš 3 lentelės duomenų matome, kad plikės milteliai su-
geria daugiau chromo junginių iš chromo ekstrakto,
paruošto pagal siūloma būdą.

15 **3 pavyzdys.** Avikailių bandinius po pikeliavimo raug-
inome ekstraktais paruoštais žinomu ir siūlomu būdais.
Rauginome pagal avikailių išdirbimui skirtą metodiką:
sk. k. 7, t°-a 42±2°C, tirpalo sudėtis:

natrio chloridas - 40 g/l
chromo junginys, perskaičiavus į Cr₂O₃ - 1,0 g/l

20

riebalų emulsija:

industrinė alyva I-12A - 10 g/l
prevocelis W-OF-100 - 1,0 g/l

terpentiną - 0,5 ml/l
urotropiną - 0,5 g/l

Avikailių bandinių rauginimo duomenys pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė

Avikailių bandinių rauginimo duomenys

10

Chromo ekstrakto paruošimo būdas	Rauginimo duomenys			
	trukmė val.	odos T°C	Cr ₂ O ₃ koncentracija tirpale, g/l, po rauginimo	Cr ₂ O ₃ kiekis odoje, %
Prototipas	3	65,0	0,85	0,5
	5	71,9	0,80	0,7
	6	73,8	0,75	0,8
Siūlomas būdas	3	70,4	0,81	0,8
	5	73,9	0,74	1,1
	6	75,9	0,71	1,2

Iš 4 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad geresnėm rauginančiom savybėm pasižymi ekstraktas, paruoštas pagal siūloma būdą: maskuoti chromo kompleksai greičiau prasiskverbia į odos audinį ir greičiau susiriša su kolagenu - odos audinio suvirinimo temperatūra (T_s) jau po 5 val. rauginimo 73,9°C, t.y. pasiekia reikiama 73°C. Tuo pačiu chromo junginiai geriau ištraukiami iš tirpalo, kas koreliuojasi su chromo oksido kiekiu odoje.

15

20

4 pavyzdys. Avikailių bandinius rauginome koncentruotais tirpalais - 50 g/l chromo oksido. Juos užpurškėme ant pikeliuotų avikailių bandinių, sunaudodami

2 ml vienam dm^2 odos, ir laikėme 20°C temperatūroje. Po 3 val. ant bandinių odos užpurškėme 1 M natrio karbonato tirpalą, kurio sunaudojame 1 ml vienam dm^2 odos. Po 5 val. rauginimo nustatėme odos pH (0,1 N KCl iš-
 5 rauka), suvirimo temperatūrą (T_s) bei chromo oksido koncentraciją ištraukoje. Duomenys pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė

10

Avikailių bandinių rauginimo koncentruotais tirpalais užpurškimo metodu duomenys

Chromo ekst- rakto paruo- šimo būdas	Pradinio Pašar- tirpalo mini- pH mas	Odos T_s , $^\circ\text{C}$	Odos pH (0,1N KCl iš- trauka)	Cr_2O_3 kon- centracija ištraukoje , g/l
Prototipas	2,25	ne	58,8	3,0
	2,25	taip	80,3	4,1
Siūlomas būdas	2,45	ne	78,4	3,6
	2,45	taip	85,0	4,3

15 5 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad rauginant siūlomu būdu paruoštu chromo ekstraktu (reduktorius šeriai), maskuoti chromo junginiai stipriau susiriša su kolagenu negu rauginant žinomu chromo ekstraktu, pa-
 20 ruoštu chromą redukuojant gliukoze: aukštesnė odos suvirinimo temperatūra, mažiau pasišalina chromo junginių iš odos. Be to, siūlomu būdu paruoštas chromo ekstraktas raugina odą ir be pašarminimo - jos su-
 25 virinimo temperatūra padidėja iki 78°C , o žinomu būdu redukuoti chromo junginiai tose pačiose sąlygose odos neraugina.

Siūlomas chromo ekstrakto paruošimo būdas, lyginant jį su žinomu, turi privalumus:

- chromo redukavimui naudojama odų gamybos atlieka -
šeriai, o ne maistinė medžiaga - gliukozė;
- 5 - siūlomu būdu paruoštas chromo ekstraktas aktyvesnis
odos rauginimo procese, kadangi organinių rūgščių li-
kučiais maskuoti chromo kompleksai difunduoja į odą
ir stipriau susiriša su kolagenu: 1-2°C aukštesnė
želatinos lydymosi temperatūra, 2-5°C aukštesnė odos
suvirimo temperatūra, 0,3-0,4% didesnis chromo
10 junginių (pagal Cr_2O_3) kiekis odoje, mažesnė chromo
junginių koncentracija tirpale po rauginimo, tuo
pačiu mažiau teršiami nutekamieji vandenys;
- 15 - siūlomu būdu paruoštas chromo ekstraktas želatiną ir
odą raugina ir nepašarminus rauginimo tirpale iki pH
3,6-4,0, ypač tai pastebima rauginant koncentruotais
tirpalais (50 g/l Cr_2O_3) užpurškimo metodu; šiuo atve-
ju visai neteršiami nutekamieji vandenys.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Chromo ekstrakto paruošimo būdas, pagal kurį natrio
 arba kalio dichromatas ištirpinamas vandenyje, supilama
 5 sieros rūgštis ir į gautą tirpalą palaipsniui pridedama
 chromą redukuojančios medžiagos, b e s i s k i r i a n -
 t i s tuo, kad, siekiant pagerinti chromo ekstrakto
 aktyvumą ir sumažinti nutekamųjų vandenų užterštumą,
 chromo reduktoriumi naudojama baltyminė medžiaga, pvz.,
 10 šeriai.