

(19)



(10) **LT 6374 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6374**

(51) Int. Cl. (2017.01): **C14C 1/00**

(21) Paraiškos numeris: **2015 053**

(22) Paraiškos padavimo data: **2015-07-07**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2017-01-25**

(45) Patent paskelbimo data: **2017-03-27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

**Virgilijus VALEIKA, LT
Justa ŠIRVAITYTĖ, LT
Kęstutis BELEŠKA, LT
Rasa ALABURDAITĖ, LT**

(73) Patent savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K.Donelaičio 73, 44029 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Aurelija ŠIDLAUSKIENĖ, Dr. V. Šidlauskas ir partneriai, UAB, K. Būgos g. 29,
LT-44326 Kaunas, LT**

(54) Pavadinimas:

Odų plikimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso lengvajai pramonei ir gali būti panaudotas odų paruošime šikšninimui. Išradimo tikslas – pagerinti gaunamos šikšnos kokybę, sumažinant cheminių medžiagų poveikį kolagenui ir sumažinti nuotėkų taršą netirpiomis medžiagomis. Aprašomas plikės gavimo būdas, įgyvendinamas naudojant medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir medžiagą, sudarančią šarminę terpę tokiose sąlygose (% odų žaliavos masės): H₂O – 60-100 %, temperatūra - 20-25 °C, NaAlO₂ - 1-3 %, Na₂S - 1,2-1,5 %, nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.). Naudojant šį plikimo būdą susilpnėja poveikis kolagenui ir sumažėja bendras ir neorganinių suspenduotų medžiagų kiekis nuotėkose.

Išradimas priklauso lengvajai pramonei ir gali būti panaudotas odų paruošime šikšninimui.

Yra žinomas plikimo būdas naudojant medžiagą, sudarančią šarminę terpę, medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir fermentus. Plikimo sąlygos tokios (% odų žaliavos masės): H_2O – 200-400 %, temperatūra – 20-30 °C, trukmė – 12-24 val., NaHS – 0,2-0,8 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,2-0,8 %, išskirtas iš *Streptomyces* genties bakterijų fermentas – 15-120 U/g, režimas 3-4 val., maišoma nepertraukiamai toliau paliekama ramybės būklėje (žiūr. Europos patentą Nr. 1304389 A1, TPK C14C 1/06, 2001).

Pagrindiniai šio būdo trūkumai yra tie, kad plikimui kartu naudojamas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuris dėl riboto tirpumo patekęs į nuotėkas kartu su NaHS sudaro dumblą. Šio dumblo valymas ar utilizavimas yra sudėtingas ir brangus procesas. Be to, dedama fermento, kuris pabrangina procesą ir komplikuoja proceso valdymą.

Žinomas plikimo būdas, kai plikinama naudojant medžiagą, sudarančią šarminę terpę, medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir nikelio karbonatą (% odų žaliavos masės). Plikinama naudojant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 3 %, Na_2S – 1 % ir NiCO_3 – 1 %. Plikinama 16 val. 28 °C temperatūroje (žiūr. Sehgal P.K., Ramamurthy G., Muralidharan C., Gupta, K.B. Unhairing of goat skins by an alternative non-enzymatic and sulphide free process. *Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists*, 1996, 80 (3), p. 91-92).

Naudojant šį būdą dedama $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuris dėl riboto tirpumo patekęs į nuotėkas kartu su Na_2S sudaro dumblą, kurio valymas ar utilizavimas yra sudėtingas ir brangus procesas, be to į nuotėkas patenka sunkiojo metalo Ni jonai, kurie yra labai kenksmingi aplinkai.

Artimiausias siūlomam sprendimui yra įprastas odų plikimo būdas, kai plikinama naudojant medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir medžiagą, sudarančią šarminę terpę.

Kaip tokios medžiagos atitinkamai naudojami Na_2S ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o plikimo sąlygos yra tokios (% odų žaliavos masės): H_2O – 50 %, temperatūra – 25 °C, paviršinio aktyvumo medžiaga (PAM) – 0,16 %, nepertraukiamai maišoma 1 val., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,5 %, Na_2S – 1 %, nepertraukiamai maišoma 0,75 val., Na_2S – 1,5 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 0,5 %, nepertraukiamai maišoma 1 val., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 2 %, paviršinio

aktyvumo medžiaga (PAM) – 0,04 %, H_2O – 150 %, nepertraukiamai maišoma 1,5 val., toliau po 5 min. kas 2 val. (bendra proceso trukmė 20 val.). (Žiūr. Andrioli E., Petry L., Gutterres M. Environmentally friendly hide unhairing: Enzymatic-oxidative unhairing as an alternative to use of lime and sodium sulfide. Process Safety and Environmental Protection, 2015, 93, p. 9-17).

Išradimo tikslas – pagerinti gatavos šikšnos kokybę, sumažinant cheminių medžiagų poveikį kolagenui ir sumažinti nuotėkų taršą netirpiomis medžiagomis.

Šis tikslas pasiekiamas tuo, kad plikinama naudojant medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir medžiagą, sudarančią šarminę terpę tokiose sąlygose (% odų žaliavos masės): H_2O – 60-100 %, temperatūra – 20-25 °C, $NaAlO_2$ – 1-3 %, Na_2S – 1,2-1,5 %, nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

Naudojant šį plikinimo būdą sumažėja poveikis kolagenui ir sumažėja suspenduotų medžiagų kiekis nuotėkose.

Siūlomo plikinimo būdo konkretūs pavyzdžiai:

1 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H_2O – 60 %, temperatūra – 20 °C, $NaAlO_2$ – 0,5 %, Na_2S – 0,9 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

2 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H_2O – 100 %, temperatūra – 20 °C, $NaAlO_2$ – 1 %, Na_2S – 1,5 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

3 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H_2O – 100 %, temperatūra – 30 °C, $NaAlO_2$ – 1 %, Na_2S – 2 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

4 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H_2O – 60 %, temperatūra – 25 °C, $NaAlO_2$ – 2 %, Na_2S – 1,2 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra

proceso trukmė 24 val.).

5 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 100 %, temperatūra – 20 °C, NaAlO₂ – 2 %, Na₂S – 1,5 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

6 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 150 %, temperatūra – 30 °C, NaAlO₂ – 2 %, Na₂S – 1,2 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

7 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 60 %, temperatūra – 20 °C, NaAlO₂ – 3 %, Na₂S – 1,2 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

8 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 100 %, temperatūra – 20 °C, NaAlO₂ – 3 %, Na₂S – 1,5 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

9 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 100 %, temperatūra – 20 °C, NaAlO₂ – 4 %, Na₂S – 0,9 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

10 pav. Odų žaliava po atmirkymo apdorojama pagal tokią metodiką:

H₂O – 150 %, temperatūra – 30 °C, NaAlO₂ – 4 %, Na₂S – 0,9 %, režimas – nepertraukiamai maišoma 6 val., toliau maišoma po 5 min. kas 1 val. (bendra proceso trukmė 24 val.).

Pagal žinomą būdą ir nurodytus pavyzdžiuose siūlomo būdo variantus gauta plikė ir nustatyti jos kokybiniai rodikliai: plaukų dangos pašalinimas, išbrinkis, suvirimo temperatūra ir suardytų kolageninių baltymų kiekis. Taip pat nustatytas bendras bei neorganinių suspenduotų medžiagų kiekis, susidarantis plikinant 1 kg odos.

Plaukų dangos pašalinimas vertintas organoleptiškai, pagal sąlyginę balų sistemą: 0 – plaukai nepaveikti arba paveikti, bet mechaniškai jų pašalinti nuo odos nejmanoma, 1 – plaukų ir (arba) epidermio likę ant odos, tačiau jie lengvai pašalinami mechaniškai, 2 – odos išviršinis sluoksnis švarus.

Poveikis kolageniniams baltymams vertintas pagal oksiprolino kiekį apdorojimo tirpaluose, išbrinkį ir suvirimo temperatūrą. Išbrinkis nustatytas gravimetriškai. Suvirimo temperatūra nustatyta pagal standartą (Standard ISO 3380:2002. Leather – Physical and mechanical tests – Determination of shrinkage temperature up to 100 degrees C). Suspenduotų medžiagų kiekis apdorojimo tirpale nustatytas gravimetriškai.

Naudojant mažesnius nei 1 % NaAlO_2 ir 1,2 % Na_2S kiekius blogėja plaukų dangos pašalinamas, nes plaukai ir epidermis yra tik apardomi, bet lieka ant odos paviršiaus ir jiems visiškai pašalinti reikalingas mechaninis poveikis. Keliat temperatūrą aukščiau 25 °C didėja pašalinamų kolageninių baltymų kiekis ir žemėja plikės suvirimo temperatūra, o tai rodo ženkliai didėjantį poveikį kolagenui. Natrio aluminato ir natrio sulfido kiekio didinimas daugiau nei atitinkamai 3 % ir 1,5 % negerina plaukų pašalinimo kokybės, tačiau tiesiog padidina medžiagų sunaudojimą procesui. Plikinimo metu vandens pilant daugiau nei 100 % odų masės plikinimo kokybė dėl sumažėjusios natrio sulfido koncentracijos tirpale pablogėja, ir, kartu, padidėja nuotekų kiekis.

Tokiu būdu, variantai aprašyti 2, 4, 5, 7 ir 8 pavyzdžiuose tinka odoms plikinti (lentelė).

Siūlomas išradimas, lyginant su žinomu, pasižymi tokiais privalumais:

- pagerėja išdirbtos odos kokybė, nes kolageniniai baltymai plikinant paveikiami silpniau.
- sumažėja nuotekų užteršimas suspenduotos medžiagomis, ypač neorganinėmis, nes naudojamas tirpus NaAlO_2 .

Jo panaudojimas leidžia atsisakyti mažai tirpaus $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kuris nuotėkose sudaro sulfidais ir baltymų irimo produktais užterštą ir sunkiai valomą dumblą.

Lentelė

Rodiklis	Mata vimo viene tas	Žinomas būdas	Siūlomas būdas pagal pavyzdžius									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Plaukų dangos pašalinimas	balai	2	1	2	2	2	2	1	2	2	1	2
Kolageninių baltymų ardymas	g/kg odos	0,34	0,08	0,10	0,13	0,11	0,12	0,26	0,14	0,15	0,15	0,34
Išbrinkis	%	19,1	13,1	9,6	7,8	11,7	13,2	15,1	15,8	17,1	12,9	11,6
Suvirimo temperatūra	°C	56,3	57,5	56,9	56,2	57,8	57,9	56,2	57,4	56,9	57,2	55,2
Suspenduot ų medžiagų kiekis tirpale po plikimo	g/kg odos	9,6	7,9	7,1	7,2	7,6	7,6	7,9	7,9	7,3	8,1	8,0
Suspenduot ų neorganinių medžiagų kiekis tirpale po plikimo	g/kg odos	0,79	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Odų plikavimo būdas, vykdomas naudojant medžiagą, pasižyminčią redukuojančiomis savybėmis ir medžiagą, sudarančią šarminę terpę, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip medžiagą, sudarančią šarminę terpę, naudoja NaAlO_2 .

2. Odų plikavimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dedama 1-3 % NaAlO_2 .