



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0037571

(51)^{2020.01} C14C 3/06

(13) B

(21) 1-2020-04579

(22) 11/01/2019

(86) PCT/EP2019/050672 11/01/2019

(87) WO 2019/141603 25/07/2019

(30) 18151874.7 16/01/2018 EP

(45) 27/11/2023 428

(43) 26/10/2020 391A1

(73) TFL Ledertechnik GmbH (DE)

Peter-Krauseneck-Str. 16, 79618 Rheinfelden, Germany

(72) RABE, Volker (DE); DÖPPERT, Susanne (DE); REINERS, Juergen (DE).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) CHẤT THUỘC CROM ĐƯỢC CHE CHẮN BẰNG PROTEIN, QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT THUỘC CROM ĐƯỢC CHE CHẮN BẰNG PROTEIN NÀY VÀ QUY TRÌNH THUỘC VÀ/HOẶC THUỘC LẠI DA HOẶC DA LÔNG

(57) Sáng chế đề cập đến chất thuộc crom được che chắn bằng protein chứa crom ở trạng thái oxy hóa 3 và protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với collagen. Sáng chế cũng đề cập đến quy trình trong đó chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo sáng chế thu được từ các vật liệu chứa crom và collagen, cụ thể hơn là từ các chất thải của quy trình sản xuất da ví dụ như các phần bào da. Quy trình này tạo điều kiện tái chế chất thải của quy trình sản xuất da có chứa crom, nhờ đó cho phép giảm đáng kể lượng chất thải này, điều này dẫn đến các lợi ích đáng kể về mặt kinh tế, môi trường và hậu cần (logistic) trên thực tế. Sáng chế còn đề cập đến quy trình để thuộc và/hoặc thuộc lại da hoặc da lông bằng cách xử lý da sống hoặc da với chất thuộc crom được che chắn bằng protein.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chất thuộc crom cụ thể, quy trình sản xuất chúng và việc sử dụng chúng để thuộc da sống và da, và đến da thuộc và da lông có thể thu được từ đó.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình sản xuất da, trong việc điều chỉnh độ dày được biết như là quy trình bào, phần bào mỏng của da thu được chủ yếu gồm vật liệu dạng collagen. Khi da đã được thuộc trước bằng cách sử dụng chất thuộc crom, da thuộc ở trạng thái vẫn còn ướt, còn được gọi là da phèn xanh ướt, chứa không chỉ collagen mà thường còn chứa khoảng 2 đến 6 % khối lượng crom ở trạng thái oxy hóa (III).

Mặc dù các hợp chất crom (III) có mặt trong da thuộc chuyên nghiệp được xem như là không là vấn đề xét về mặt sức khỏe, nhưng việc thuộc da không đúng hoặc thiếu sự gia công tiếp sau đối với da hoặc các phần bào da có thể dẫn đến sự tạo thành các hợp chất crom (VI) độc hại hoặc gây ung thư.

Vì sự thuộc crom đại diện cho phương pháp thuộc da phổ biến nhất, nên lượng chất thải lớn của các sản phẩm bào da chứa crom đã được tạo ra (chỉ ở Đức đã có khoảng 17000 t mỗi năm). Việc tách thành các thành phần protein và crom, và đặc biệt là việc tái sử dụng phân đoạn crom có thể chỉ đạt được với mức chi phí và độ phức tạp cao, điều này có nghĩa là việc tái chế hoàn toàn lượng chất thải lớn này thường là không kinh tế, và hậu quả là toàn bộ phần bào da được bố trí và chôn lấp như là rác thải đặc biệt, được nén để tạo thành vật liệu da liên kết, hoặc được đốt dưới các điều kiện có kiểm soát, mặc dù có hại cho môi trường. Hơn nữa, lượng lớn collagen bị mất đi trong quy trình, lượng này, nói cách khác là lượng không bị nhiễm tạp crom - có thể được sử dụng làm mỹ phẩm, làm thuốc, và làm chất dinh dưỡng cho người và động vật.

Các phương pháp thông thường để tách protein và crom bao gồm phân hủy các phần bào da bằng cách sử dụng axit hoặc bazơ và/hoặc sử dụng việc phân hủy nhờ vi sinh vật hoặc enzym cùng với nhiệt, các bước này luôn được kết hợp với nhau trong quy trình phức tạp, nhiều giai đoạn.

Nói chung, sự thủy phân bằng kiềm, có thể kết hợp với sự thủy phân bằng enzym, đối với các phần bào da có ưu điểm ở chỗ phân đoạn protein, là thành phần có lợi ích kinh tế lớn hơn, có thể được thu hồi dưới dạng không chứa crom trong bước thứ nhất, như được bộc lộ, ví dụ, trong DE4238979 A1, trong đó phân đoạn thu được dưới dạng gelatin có hàm lượng crom $< 0,1$ ppm.

Ngược lại, trong trường hợp xử lý bằng axit, crom được tách ra trước, nhằm mục đích thu được phân đoạn protein mà càng không chứa crom càng tốt. Vấn đề ở đây là ở chỗ sau bước đơn xử lý các phần bào crom bằng axit, lượng crom tương đối cao vẫn còn trong collagen. Do đó, Ferreira (Waste Management, 2010, 30, pp. 1091-1100) đã mô tả cách mà trong một bước xử lý đơn, thời gian xử lý rất dài từ 3 đến 5 ngày bằng axit sulfuric, chỉ thu hồi được 55 – 60% crom. Phần protein còn lại vẫn chứa tỷ phần crom cao (40 – 45%) và các hợp chất Cr(VI) độc hại từ bước xử lý này khiến cho nó không thể được giải quyết bằng cách vùi lấp. Để đạt được việc loại bỏ đáng kể crom ra khỏi da, nhằm mục đích có thể tái sử dụng một cách hợp lý phân đoạn protein như trong trường hợp thủy phân bằng bazơ, một số bước xử lý bằng axit là cần thiết; tuy nhiên, trong dung dịch axit được tạo thành, phân đoạn protein bị phân hủy trong dung dịch là cao hơn và còn cao hơn khi nồng độ crom giảm dần, do đó làm cho việc tái sử dụng trở nên khó khăn hơn. Nhiều bước chiết axit cần thiết để giảm hàm lượng crom của phân đoạn protein đến mức cho phép nó được sử dụng trong mỹ phẩm, dược phẩm hoặc dinh dưỡng cho người và động vật tuy nhiên lại khiến cho toàn bộ quy trình là không kinh tế.

Trong US 2005/0069472 A, các phần bào crom toàn bộ được đưa vào quy trình thủy phân bằng axit, và các sản phẩm thủy phân chứa crom thu được được sử dụng làm chất thuộc. Tuy nhiên, trong ví dụ được mô tả này, dưới một nửa lượng crom được sử dụng được liên kết trong quá trình thuộc. Kết quả của quy trình thủy phân hoàn toàn các phần bào da là không thể thu được phân đoạn protein.

Hiện tại, phương pháp áp dụng nhiều nhất để tách protein và crom là phương pháp phân hủy các phần bào da sử dụng bazơ, tùy ý kết hợp với việc phân hủy nhờ vi sinh vật và/hoặc enzym cùng với nhiệt (như được mô tả, ví dụ, trong Cabeza, L.F., JALCA, 1998, 93, pp. 83-97). Trong quy trình được mô tả, các phần bào da đầu tiên được phân hủy bằng magie oxit để không chỉ tạo ra gelatin mà còn tạo ra phần bã chứa crom, được gọi là bánh crom. Bánh này được phân hủy tiếp bằng các enzym để thu được sản phẩm thủy phân collagen và các chất rắn chứa crom. Vấn đề ở đây là ở chỗ bánh crom không thể sử dụng lại một cách trực tiếp như là chất thuộc, vì nó vẫn chứa lượng đáng kể các protein điều này làm ngăn cản hiệu quả thuộc. Để loại bỏ thành phần protein phân hủy này, bánh crom trong lĩnh vực đầu tiên được hòa tan trong axit sulfuric và sau đó, trong hai giai đoạn tiếp theo, độ pH được tăng lên bằng cách sử dụng natri hydroxit để loại phân đoạn protein ra khỏi phần bã chứa crom. Mỗi bước trong số các bước này đều đòi hỏi bước lọc, không chỉ tạo ra lượng lớn các sản phẩm thải chứa protein không thể tái sử dụng, mà còn, cuối cùng là, tạo ra crom(III) sulfat được tinh chế, sản phẩm này sau đó có thể sử dụng lại làm chất thuộc crom. Tính đa dạng của các bước xử lý và tỷ phần không phải không đáng kể của các sản phẩm thải chứa protein không thể tái sử dụng là không phù hợp với tính kinh tế của quy trình.

Quy trình khác để xử lý bánh crom được bộc lộ trong CN103014191A. Trong quy trình này, như trong ví dụ nêu trên, sau quy trình thủy phân bằng bazơ đối với các phần bào và loại bỏ protein, bánh crom được hòa tan trong axit mạnh, sau đó các hợp chất Cr(VI) độc hại và sinh ung thư được bổ sung để loại bỏ bằng cách oxy hóa các thành phần chứa protein mà vẫn có mặt trong phần bào. Sau đó, chất khử được bổ sung để loại bỏ Cr(VI) dư. Bước này phải được giám sát cẩn thận vì, nếu các phần bã crom(VI) không được loại bỏ hoàn toàn thì không thể thu hồi chất thuộc crom theo cách này để sử dụng lại. Do đó, chất thuộc crom hầu như không chứa protein được thu hồi này có thể được sử dụng sau đó làm chất thuộc crom. Tuy nhiên, trong phạm vi ảnh hưởng bởi việc thực hiện quy trình, việc sử dụng các hợp chất Cr(VI) đòi hỏi các yêu cầu về độ an toàn đối với các cơ sở sản xuất và công nhân viên, và do đó là không mong muốn trên thực tế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình đơn giản để tái chế vật liệu chứa crom và collagen, và cụ thể hơn là các phần bào da, mà tránh các nhược điểm nêu trên có trong lĩnh vực này.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chất thuộc crom được che chắn mà có thể thu được ít nhất một phần từ vật liệu tái chế chứa crom và collagen theo cách hiệu quả và kinh tế.

Ngạc nhiên là, hiện đã phát hiện ra rằng để đạt được các mục đích của sáng chế, đặc biệt là không cần phải tách phân đoạn protein ra khỏi phần bã không hòa tan có thể thu được trong quy trình thủy phân bằng bazơ đối với vật liệu chứa crom và collagen đến mức độ khả dĩ nhất, mà thay vào đó phân đoạn protein có thể được sử dụng một cách thành công để che chắn chất thuộc crom, với điều kiện là điểm kết bông được thiết lập ở giá trị độ kiềm nằm trong khoảng từ 66 đến 150%.

Do đó, mục đích của sáng chế là quy trình sản xuất chất thuộc crom được che chắn bằng protein, bao gồm các bước sau:

- thủy phân bằng bazơ đối với ít nhất một phần của phân đoạn collagen của vật liệu chứa crom và collagen,
- tách loại các thành phần không tan của vật liệu thu được trong quy trình thủy phân,
- hòa tan các thành phần không tan được tách loại trong bước trên, bằng cách làm giảm độ pH đến giá trị bằng từ 1 đến 6, tốt hơn là bằng từ 1 đến 3 và tốt hơn nữa là bằng 2,5,
- bổ sung các hợp chất crom(III) vào dung dịch thu được trong bước trên cho đến khi dung dịch này có điểm kết bông nằm trong khoảng từ 66 đến 150% độ kiềm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất thuộc crom có thể được sử dụng trực tiếp dưới dạng, ví dụ, các muối crom hoặc các dung dịch của nó, mặc dù đối với nhiều ứng dụng có thể có lợi là che

chấn chất thuộc bằng các axit hữu cơ, ví dụ như các axit carboxylic béo hoặc thơm ví dụ như axit axetic hoặc các muối của nó. Ví dụ về các chất thuộc crom được mô tả trong DE1230170B. Các chất thuộc crom được che chấn đã được biết là thích hợp với quy trình thuộc nhẹ và ít rủi ro, và cũng thích hợp đối với quy trình thuộc lại, đối với da, và để có độ ổn định kiềm tương đối cao. Kết quả là nguy cơ bị các đốm crom trong giai đoạn trung hòa của quy trình thuộc được giảm xuống. Da thu được có tính viên mãn tốt hơn và có cảm giác mềm hơn. Bề mặt cật đặc biệt là mịn và mềm và gia tăng sự không có các nếp uốn nhỏ. Hơn nữa, màu sắc của da có cường độ lớn hơn và đồng đều hơn, như được bộc lộ ví dụ trong ấn phẩm của Bibliothek des Leders, Tập 3, "Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung" [Tans, Tannage, Retanning], Kurt Faber, tái bản lần hai, 1990, các trang 79-80. Vì việc che chấn này, mức độ sử dụng của các chất thuộc như vậy ở cùng độ pH cuối cùng trong quá trình thuộc da thực ra là thấp hơn một chút so với các chất thuộc crom không được che chấn; tuy nhiên, vì độ ổn định kiềm lớn hơn đối với phần chất thuộc được che chấn nên có thể được áp dụng được độ pH cuối cùng cao hơn trong quá trình thuộc, và do đó mức độ xả đạt được là có thể so sánh với mức độ khi sử dụng chất thuộc crom không được che chấn, nhưng lại đi kèm với chất lượng da cao hơn.

Độ ổn định kiềm lớn hơn có thể được đo bằng cách xác định điểm kết bông, điểm này được biểu thị là phần trăm độ kiềm.

Độ kiềm của chất thuộc crom là số đo số lượng các nhóm hydroxyl trên một ion crom và đã được chuyên gia trong lĩnh vực này biết rõ. Giải thích về thuật ngữ và phương pháp để xác định độ kiềm được nêu trong, ví dụ, ấn phẩm của Bibliothek des Leders, Tập 3, "Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung" [Tans, Tannage, Retanning], Kurt Faber, tái bản lần thứ hai, 1990, các trang 73 - 75 và các trang 283 - 285.

Để xác định điểm kết bông của các chất thuộc crom được che chấn, lượng bazơ lên tới điểm kết bông được đo, và lượng mol ion hydroxit được tạo ra bởi bazơ này được chia cho ba lần lượng mol ion crom và được cộng với giá trị độ kiềm của chất thuộc crom được sử dụng. Trong trường hợp này, về mặt hình thức, ở độ kiềm 33,3% chỉ có một ion hydroxit trên một ion crom, ở độ kiềm 66,6% sẽ có hai ion hydroxit trên một ion crom, và ở độ kiềm 100% có ba ion hydroxit trên một ion crom ở điểm kết bông. Vì

sự che chắn này, lượng lớn bazơ là cần thiết trong một số trường hợp để kết tủa xảy ra, và do đó các giá trị độ kiềm có thể vượt quá 100%.

Lượng bazơ cần thiết để thay đổi độ kiềm khoảng 1% là đã được chuyên gia trong lĩnh vực này biết đến và các lượng, ví dụ, đến 20,9 mg Na_2CO_3 trên 1000 mg crom oxit, được tính là Cr_2O_3 (xem Bibliothek des Leders, Tập 3, “Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung” [Tans, Tannage, Retanning], Kurt Faber, tái bản lần thứ hai, 1990, trang 75).

Điểm kết bông được xác định bằng cách chuẩn bị dung dịch nước chứa chất thuộc crom (100 ml) mà chứa 2,6% khối lượng crom oxit, được tính là Cr_2O_3 , khuấy nó liên tục ở nhiệt độ trong phòng trong 8 giờ và chuẩn độ nó bằng dung dịch natri cacbonat 1,5 M (tốc độ nhỏ giọt là 10 ml/phút) cho đến khi rõ ràng thấy sự kết bông lâu bền.

Vì điểm kết bông phụ thuộc không chỉ vào nồng độ ban đầu của crom oxit trong dung dịch được đo mà còn phụ thuộc vào thời gian khuấy sau khi thiết lập hàm lượng crom oxit, nên điểm kết bông trong trường hợp của sáng chế được đo chính xác 8 giờ sau khi thiết lập hàm lượng crom oxit của dung dịch ở mức 2,6%, dung dịch đã được khuấy liên tục ở nhiệt độ trong phòng.

Tác dụng có lợi nêu trên của việc che chắn được biểu thị cụ thể ở khoảng điểm kết bông là độ kiềm 66-150%. Trên 150%, chuyên gia trong lĩnh vực cho rằng sự che chắn là quá mức, và chất thuộc crom chỉ kết hợp vào liên kết với collagen đã được khử rất nhiều, hoặc không kết hợp, điều này có nghĩa là tác dụng thuộc bị giảm đi nhiều hoặc không còn tác dụng thuộc. Ở điểm kết bông độ kiềm 65% hoặc nhỏ hơn, sự che chắn không còn hiệu quả.

Ở đây điểm kết bông có thể được thiết lập bằng cách bổ sung chất thuộc crom, đặc biệt là các hợp chất crom(III), tốt hơn là một hoặc nhiều hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và crom(III) sulfat, và tốt hơn nữa là crom(III) sulfat có tính kiềm.

Do đó, mục đích của sáng chế là quy trình sản xuất chất thuộc crom được che chắn bằng protein, bao gồm các bước sau:

- thủy phân bằng bazơ đối với ít nhất một phần của phân đoạn collagen của vật liệu chứa crom và collagen,
- tách loại các thành phần không tan của vật liệu thu được trong quy trình thủy phân,
- hòa tan các thành phần không tan được tách loại trong bước trên, bằng cách làm giảm độ pH đến giá trị bằng từ 1 đến 6, tốt hơn là bằng từ 1 đến 3 và tốt hơn nữa là bằng 2,5,
- bổ sung các hợp chất crom(III) vào dung dịch thu được trong bước trên cho đến khi dung dịch này có điểm kết bông nằm trong khoảng từ 66 đến 150% độ kiềm.

Theo một phương án được ưu tiên hai bước sau cùng của quy trình được kết hợp bằng cách giảm độ pH thông qua việc bổ sung các hợp chất crom(III) có tính axit. Các hợp chất crom(III) có tính axit thích hợp khi được trộn theo tỷ lệ 1:9 với nước thể hiện độ pH ở nhiệt độ trong phòng là nhỏ hơn 6,0, tốt hơn là nhỏ hơn 4,0 và tốt nhất là nhỏ hơn 2,0. Tốt hơn là, các hợp chất crom được chọn từ crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và crom(III) sulfat được sử dụng và tốt nhất là crom(III) sulfat có tính kiềm được sử dụng. Bất ngờ là, tính kiềm thu được từ độ kiềm của chất thuộc crom và không phải từ độ pH của dung dịch nước của nó, độ pH này < 7 . Các hợp chất crom(III) có tính axit khác mà có thể được sử dụng theo sáng chế có thể thu được từ các bã crom còn lại trong nước cái của quy trình thuộc sau khi thuộc, bã này được tách ra bằng cách kết tủa ở độ pH cao và sau đó được hòa tan ở độ pH thấp hơn.

Các chất thuộc crom được che chắn bằng protein ở đây được hiểu là các hỗn hợp của các chất thuộc crom, đặc biệt là các hợp chất crom(III) như crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và crom(III) sulfat, và phân đoạn protein có thể thu được bằng quy trình thủy phân bằng kiềm đối với collagen.

Các hợp chất crom(III) được bổ sung này tốt hơn là crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và/hoặc crom(III) sulfat hoặc các hỗn hợp của các chất này, tốt hơn nữa là crom(III) sulfat có tính kiềm.

Thuật ngữ "vật liệu chứa crom và collagen" bao hàm, theo định nghĩa rộng nhất của nó, tất cả các vật liệu chứa crom và collagen; da chứa crom là được ưu tiên, và các phần bào da chứa crom là đặc biệt được ưu tiên.

Việc làm giảm độ pH được thực hiện bằng cách bổ sung axit, tốt hơn là axit vô cơ, tốt hơn nữa là axit sulfuric và/hoặc axit clohydric, đặc biệt tốt hơn là axit sulfuric.

Da chứa crom được hiểu là bao gồm da sống và da được thuộc bằng cách dùng chất thuộc crom và đối với loại điển hình nhiệt độ co của vật liệu da sống được thuộc là đủ cao để đạt được ít nhất là sự ổn định hóa thủy nhiệt của vật liệu da sống để cho phép xử lý tiếp bằng các bước gia công cơ học và để ngăn ngừa hư hỏng do sự tiếp xúc cơ học và nhiệt, ví dụ như nhiệt ma sát trong quá trình bào.

Hàm lượng crom oxit trong vật liệu được sử dụng mà chứa crom và collagen điển hình là nhỏ hơn 10% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7% khối lượng, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 5% khối lượng, tính trên tổng khối lượng của vật liệu chứa crom và collagen khô với hàm lượng ẩm dư là 10% khối lượng.

Quy trình thủy phân bằng bazơ đề cập đến việc giảm khối lượng phân tử của collagen trong điều kiện kiềm tính. Quy trình thủy phân bằng bazơ thường được thực hiện bằng cách sử dụng oxit hoặc hydroxit của kim loại kiềm và/hoặc kiềm thổ, tốt hơn là oxit hoặc hydroxit của natri, kali và/hoặc magie, tốt hơn nữa là magie oxit. Vật liệu thu được trong trường hợp này chứa các protein, mà thường có khối lượng phân tử trung bình M_w nhỏ hơn 310, tốt hơn là nhỏ hơn 280 và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 250 dalton. Ngược lại, protein thu được trong quy trình thủy phân bằng axit đối với vật liệu chứa crom và collagen có khối lượng phân tử trung bình M_w bằng hoặc lớn hơn 320 dalton.

Các nỗ lực trong sáng chế đề sử dụng các protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng axit đối với các phần bào crom thay cho các protein có thể thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với vật liệu chứa crom và collagen đã không tạo ra hiệu quả thuộc thỏa đáng. Đã có giả định là khối lượng phân tử thấp hơn của protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với collagen đã làm cho khả năng xâm nhập của phần chất thuộc crom được tạo ra bằng quy trình thủy phân này vào da cao hơn và do đó đạt được hiệu quả thuộc tốt hơn ở phần ngang của da sống.

Theo một phương án được ưu tiên, chất thuộc crom được che chắn bằng protein, mà có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế, được thu nhận ở dạng dung dịch nước. Theo phương án khác, dung dịch này được chuyển hóa bằng cách sấy, tốt hơn là sấy phun, thành bột hoặc hạt.

Do đó, mục đích khác của sáng chế là chất thuộc crom được che chắn bằng protein chứa crom ở trạng thái oxy hóa 3 và protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với collagen, trong đó chất thuộc crom này có điểm kết bông nằm trong khoảng từ 66 đến 150% độ kiềm.

Tốt hơn là không chỉ protein mà còn một phần của crom ở trạng thái oxy hóa +3 có nguồn gốc từ bã không tan hoặc ít tan thu được từ quy trình thủy phân bằng bazơ đối với vật liệu chứa crom và collagen. Trong trường hợp đó, phần còn lại của crom ở trạng thái oxy hóa +3 có nguồn gốc từ chất thuộc crom được bổ sung vào bã này, ở dạng các hợp chất crom(III), tốt hơn là crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và crom(III) sulfat hoặc các hỗn hợp của các chất này, cụ thể hơn là crom(III) sulfat kiềm tính.

Hàm lượng crom oxit của chất thuộc crom được che chắn bằng protein, được tính là Cr_2O_3 , điển hình là lớn hơn 5% khối lượng, tốt hơn là lớn hơn 8% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 10 đến 26% khối lượng. Hàm lượng crom oxit này được tính dựa trên tổng khối lượng của chất thuộc crom được che chắn bằng protein, đã được sấy khô với hàm lượng nước dư là $\leq 10\%$ khối lượng, tốt hơn là 5% khối lượng.

Lượng protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với collagen trong chất thuộc crom được che chắn bằng protein điển hình là từ 2 đến 50% khối lượng, tốt hơn là từ 4 đến 25% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 5 đến 12% khối lượng. Hàm lượng protein này được tính dựa trên tổng khối lượng của chất thuộc crom được che chắn bằng protein, đã được sấy khô với hàm lượng nước dư là $\leq 10\%$ khối lượng, tốt hơn là 5% khối lượng.

Chất thuộc crom được che chắn bằng protein có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế thường có độ kiềm từ 0 đến 65%, tốt hơn là từ 4 đến 55%, tốt hơn nữa là từ 9 đến 40%.

Chất thuộc crom được che chắn bằng protein có thể có mặt dưới dạng bột, hạt, hoặc dung dịch nước.

Mục đích khác của sáng chế là việc sử dụng chất thuộc crom được che chắn bằng protein để thuộc và/hoặc thuộc lại da hoặc da lông.

Mục đích khác nữa là quy trình để thuộc và/hoặc thuộc lại da hoặc da lông bằng cách xử lý da sống hoặc da với chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo sáng chế.

Hơn nữa, sáng chế còn bao gồm da hoặc da lông có thể thu được bằng quy trình theo sáng chế để thuộc và/hoặc thuộc lại da hoặc da lông.

Do đó, sáng chế là đặc biệt thích hợp để tái chế vật liệu chứa crom và collagen, cụ thể hơn là tái chế chất thải của quy trình sản xuất da ví dụ như các phần bào da, mà có thể được chuyển hóa thành chất thuộc crom được che chắn bằng protein có lợi và có thể đưa trở lại công đoạn thuộc, nhờ đó cho phép giảm đáng kể lượng chất thải chứa crom trong quá trình sản xuất da, điều này dẫn đến các lợi ích đáng kể về mặt kinh tế, môi trường và hậu cần (logistic) trên thực tế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ dưới đây nhằm làm sáng tỏ sáng chế một cách chi tiết hơn, mà không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Sản xuất chất thuộc crom

Dung dịch chứa crom A được sử dụng trong các ví dụ dưới đây thu được từ thiết bị gia công thương mại để xử lý bằng bazơ các phần bào của da gia súc sống được thuộc crom, thiết bị này tạo ra bã chứa crom và collagen (bánh crom). Bã này được hòa tan bằng cách sử dụng axit sulfuric và sau đó độ pH được điều chỉnh đến 2,3. Dung dịch này có độ kiềm là 9,1% và hàm lượng crom oxit của dung dịch, được tính dưới dạng Cr_2O_3 , là 3,6%. Hàm lượng chất rắn là 35%. Điểm kết bông được đo (đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit) là ở độ kiềm 520%.

Chất thuộc crom được bổ sung trong các ví dụ là crom sulfat kiềm tính dạng bột (Chromosal®B from Lanxess Deutschland GmbH), có độ kiềm là 33% và hàm lượng crom oxit khoảng 26%, được tính dưới dạng Cr_2O_3 . Điểm kết bông được đo đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit là ở độ kiềm 62%.

M1) Hỗn hợp dung dịch crom A và crom sulfat kiềm tính

Trong bình khuấy, 103 g nước và 247 g crom sulfat kiềm tính được bổ sung vào 650 g dung dịch chứa crom A. Sau đó dung dịch được gia nhiệt đến 80°C và khuấy ở nhiệt độ này trong 1 giờ.

Hỗn hợp này có độ kiềm là 24% và chứa 8,8% crom oxit, được tính dưới dạng Cr_2O_3 . Điểm kết bông đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit là ở độ kiềm 89%.

M2) Hỗn hợp dung dịch crom A và crom sulfat kiềm tính

Trong bình khuấy, 505 g nước và 295 g crom sulfat kiềm tính được bổ sung vào 200 g dung dịch chứa crom A. Sau đó dung dịch được gia nhiệt đến 80°C và khuấy ở nhiệt độ này trong 1 giờ.

Hỗn hợp này có độ kiềm là 30% và chứa 8,4% crom oxit, được tính dưới dạng Cr_2O_3 . Điểm kết bông đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit là ở độ kiềm 72%.

M3) Hỗn hợp dung dịch crom A và crom sulfat kiềm tính

Trong bình khuấy, 288 g nước và 412 g crom sulfat kiềm tính được bổ sung vào 300 g dung dịch chứa crom A. Sau đó dung dịch được gia nhiệt đến 80°C và khuấy ở nhiệt độ này trong 1 giờ.

Hỗn hợp này có độ kiềm là 30% và chứa 11,8% crom oxit, được tính dưới dạng Cr_2O_3 . Điểm kết bông đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit là ở độ kiềm 76%.

M4) Hỗn hợp dung dịch crom A và crom sulfat kiềm tính

Trong bình khuấy, 155 g nước và 545 g crom sulfat kiềm tính được bổ sung vào 300 g dung dịch chứa crom A. Sau đó dung dịch được gia nhiệt đến 80°C và khuấy ở nhiệt độ này trong 1 giờ.

Hỗn hợp này có độ kiềm là 31% và chứa 15,2% crom oxit, được tính dưới dạng Cr_2O_3 . Điểm kết bông đối với dung dịch được pha loãng đến 2,6% crom oxit là ở độ kiềm 69%.

Các ví dụ thực hiện sử dụng các chất thuộc crom

Ví dụ sử dụng 1: Thuộc

Nguyên liệu được sử dụng bao gồm da lông (gia súc) đã được xẻ và xác định khối lượng sau khi thấm vôi và độ dày của nó là khoảng 1,8 đến 2,0 mm. Tất cả các lượng hóa chất để sử dụng dưới đây là được tính trên khối lượng tham khảo này (khối lượng da lông).

Sau các công đoạn chuẩn bị thông thường mà chuyên gia trong lĩnh vực này biết rõ, 18% chất thuộc crom được chuẩn bị trong ví dụ M1, ở dạng dung dịch, được bổ sung vào da lông đã ngâm chua, và việc xử lý được thực hiện trong 60 phút. Sau đó bổ sung magie oxit, dưới dạng sản phẩm kiềm hóa tác dụng chậm. Kết quả là sau khi bổ sung chất thuộc crom độ pH của dung dịch tăng lên từ 2,6 đến độ pH cuối cùng là 3,8 trong vòng 8 giờ. Nhiệt độ cũng tăng từ 20°C ban đầu lên đến 40°C. Bảng 1 thể hiện các bước trong quy trình theo sáng chế để sản xuất các sản phẩm da bán thành phẩm (% khối lượng được tính trên khối lượng da lông).

Bảng 1:

Quy trình	% khối lượng	Hóa chất	Thời gian chạy [phút]	Lưu ý
	200	Nước 32°C	10'	Phao xả
	50	Nước 32°C		
	1,5	Amoni clorua		
	0,2	Na bisulfit	45'	Cất bằng phenolphthalein: không màu, pH bằng 8,6
				Phao xả
	50,0	Nước 35°C	5'	

	0,20	PELTEC ADN	1:5		
	0,15	LEVAZYM AF		60'	
					Phao xà
	100	Nước 20°C			
	6,0	Natri clorua		5'	
	0,4	Axit formic	1:10	10'	
	0,8	Axit sulfuric	1:10	90'	pH 3,4
	18	Hỗn hợp M1			
				60'	
+	0,4	BLANCOROL BA - I		480'	
pH 3,8					tự động 40°C
					Phao xà

Sau quy trình theo sáng chế, sản phẩm đã bán thành phẩm được bảo quản trên giá, lấy mẫu và bào.

Da phèn xanh ướt có nhiệt độ co >100°C và hàm lượng Cr₂O₃ là 4,1%. Hàm lượng Cr₂O₃ của nước nổi dư là 4,2 g/l.

Da phèn xanh ướt được tạo ra là nổi bật đặc biệt về sự viên mãn tốt và cảm giác mềm. Bề mặt cắt đặc biệt là mịn và mềm và gia tăng sự không có các nếp uốn nhỏ.

Ví dụ sử dụng 2: Thuộc

Như ví dụ sử dụng 1, nhưng với độ pH cuối cùng là 4,2.

Da phèn xanh ướt có nhiệt độ co >100°C và hàm lượng Cr₂O₃ là 4,4%. Hàm lượng Cr₂O₃ của nước nổi dư là 2,1 g/l.

Da phèn xanh ướt được tạo ra, mặc dù độ pH cuối cùng gia tăng, thể hiện không hề có sự kết tủa crom và có màu xanh hấp dẫn. Độ viên mãn, cảm giác, bề mặt cắt và sự không có các nếp uốn nhỏ là có thể so sánh với ví dụ sử dụng 1.

Ví dụ sử dụng 3: Thuộc

Như ví dụ sử dụng 1, nhưng chỉ với 14,5% chất thuộc crom được chuẩn bị theo ví dụ 3. Độ pH cuối cùng là 3,8.

Da phèn xanh ướt có nhiệt độ co $>100^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng Cr_2O_3 là 4,3%. Hàm lượng Cr_2O_3 của nước nổi dư là 2,7 g/l.

Da phèn xanh ướt được tạo ra là nổi bật đặc biệt về sự viên mãn tốt và cảm giác mềm. Bề mặt cắt đặc biệt là mịn và mềm và gia tăng sự không có các nếp uốn nhỏ.

Ví dụ sử dụng 4: Thuộc

Như ví dụ sử dụng 3, nhưng với độ pH cuối cùng là 4,1.

Da phèn xanh ướt có nhiệt độ co $>100^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng Cr_2O_3 là 4,6%. Hàm lượng Cr_2O_3 của nước nổi dư là 1,9 g/l.

Da phèn xanh ướt được tạo ra, mặc dù độ pH cuối cùng gia tăng, thể hiện không hề có sự kết tủa crom và có màu xanh hấp dẫn. Da này cũng có độ viên mãn tốt và cảm giác mềm. Bề mặt cắt đặc biệt là mịn và mềm và gia tăng sự không có các nếp uốn nhỏ.

Ví dụ so sánh 1: Thuộc

Như ví dụ sử dụng 1, nhưng chỉ với 6,5% crom sulfat kiềm tính (Chromosal®B).

Độ pH cuối cùng là 3,8.

Da phèn xanh ướt có nhiệt độ co $>100^{\circ}\text{C}$ và hàm lượng Cr_2O_3 là 4,5%. Hàm lượng Cr_2O_3 của nước nổi dư là 2,0 g/l.

Da phèn xanh ướt được tạo ra này khi so với da phèn xanh ướt được tạo ra bằng cách sử dụng các chất thuộc crom theo sáng chế, có màu xanh lá đậm hơn. Hơn nữa, chúng có độ viên mãn kém hơn và cảm giác cứng hơn. Bề mặt cắt thô hơn và sự không có các nếp uốn nhỏ là ít hơn.

Ví dụ sử dụng 5: Thuộc lại

Các sản phẩm da bán thành phẩm được bào đến độ dày 1,1 mm được xử lý bằng các công đoạn chuẩn bị thông thường mà chuyên gia trong lĩnh vực biết rõ, như rửa, sau đó trộn với 12% chất thuộc crom được chuẩn bị trong ví dụ M1, dưới dạng dung dịch, và công đoạn xử lý được thực hiện trong 60 phút. Sau đó bổ sung chất trung hòa chậm

Syntan (Tanigan®PAK của LANXESS Deutschland GmbH) và sản phẩm có hoạt tính kiềm hóa, và độ pH được tăng lên 5,1.

Sau đó áp dụng công thức thuộc lại điển hình để sản xuất da mọc dùng cho đồ nội thất.

Bảng 2 thể hiện các bước của quy trình theo sáng chế để sản xuất da mọc (% khối lượng được tính dựa trên khối lượng đã bào).

Bảng 2:

Vật liệu: da phèn xanh ướt					mm: 1,0 - 1,1	
Quy trình	%		Hóa chất		phút	Lưu ý
	300		Nước 40°C			
	0,4		BLANCOROL CGA		15'	
	0,3		Peltec SW			
pH		4,1				Phao xâ
	200		Nước 45°C			
	12,0		Hỗn hợp M1		60'	
pH		3,4				
	2,0		TANIGAN PAK			
	1,0		Natri format		10'	
+	1,0		Natri bicarbonat		60'	
pH		5,1				
						Phao xâ
	50		Nước 35°C			
	4,0		X - Biomer P	1:4		
	4,0		TANIGAN BN	1:4	20'	
	5,0		TANIGAN VR			
+	3,0		Chất thuộc hạt dê			
	2,0		TANIGAN PR		10'	
	2,0		BAYKANOL TF 2N			
	2,0		BAYGENAL Red GT		30'	
+	8,0		LEVOTAN XB			
	6,0		LEVOTAN W	1:4	60'	
+						Gia nhiệt đến 50°C
	3,0		Axit formic 85%	1:5	30'	
pH		3,3				Phao xâ
+						
	300		Nước 50°C		10'	Phao xâ
	300		Nước 20°C		10'	Phao xâ
Sấy chân không, làm mềm						

Da mộc được sản xuất theo cách này là nổi bật đặc biệt về sự viên mãn tốt và cảm giác mềm. Bề mặt cật đặc biệt là mịn và mềm và gia tăng sự không có các nếp uốn nhỏ. Màu sắc của da mộc này là nổi bật về cường độ và độ đồng đều.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất thuộc crom được che chắn bằng protein chứa crom ở trạng thái oxy hóa 3 và các protein thu được bằng quy trình thủy phân bằng bazơ đối với collagen, trong đó chất thuộc crom này có điểm kết bông ở độ kiềm nằm trong khoảng từ 66 đến 150%, và điểm kết bông được xác định bằng cách chuẩn bị dung dịch nước của chất thuộc crom chứa crom oxit với lượng 2,6% khối lượng, được tính dưới dạng Cr_2O_3 , khuấy dung dịch này liên tục ở nhiệt độ trong phòng trong 8 giờ và chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch nước natri cacbonat 1,5M cho đến khi sự kết bông lâu bền được thấy rõ ràng.
2. Chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo điểm 1, trong đó hàm lượng crom oxit, được tính dưới dạng Cr_2O_3 , là lớn hơn 5% khối lượng, tốt hơn là lớn hơn 8% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 10 đến 26% khối lượng.
3. Chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo điểm 1 hoặc 2, trong đó lượng protein thu được bằng quy trình thủy phân đối với collagen là nằm trong khoảng từ 2 đến 50% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 25% khối lượng và tốt hơn nữa là từ 5 đến 12% khối lượng.
4. Chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó chất thuộc crom này có độ kiềm nằm trong khoảng từ 0 đến 65%, tốt hơn là từ 4 đến 55%, tốt hơn nữa là từ 9 đến 40%.
5. Chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất thuộc crom này ở dạng bột, hạt hoặc dung dịch nước.
6. Quy trình sản xuất chất thuộc crom được che chắn bằng protein, bao gồm các bước sau:
 - thủy phân bằng bazơ đối với ít nhất một phần của phân đoạn collagen của vật liệu chứa crom và collagen,
 - tách loại các thành phần không tan của vật liệu thu được trong quy trình thủy phân,

- hòa tan các thành phần không tan được tách loại trong bước trên, bằng cách làm giảm độ pH đến giá trị bằng từ 1 đến 6, tốt hơn là bằng từ 1 đến 3 và tốt hơn nữa là bằng 2,5,

- bổ sung các hợp chất crom(III) vào dung dịch thu được trong bước trên cho đến khi dung dịch này có điểm kết bông nằm trong khoảng từ 66 đến 150% độ kiềm.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó chất thuộc crom được bổ sung là một hoặc nhiều hợp chất crom(III), tốt hơn là các hợp chất crom(III) được chọn từ crom(III) oxit, crom(III) hydroxit, crom(III) halogenua và crom(III) sulfat và các hỗn hợp của các chất này, tốt hơn nữa là crom(III) sulfat kiềm tính.

8. Quy trình theo điểm 6 hoặc 7, trong đó vật liệu chứa crom và collagen bao gồm da chứa crom, tốt hơn là các phần bào da chứa crom.

9. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó việc làm giảm độ pH được thực hiện bằng cách bổ sung axit, tốt hơn là axit vô cơ, tốt hơn nữa là axit sulfuric và/hoặc axit clohydric, thậm chí tốt hơn nữa là axit sulfuric.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó quy trình thủy phân bằng bazơ được thực hiện bằng cách sử dụng oxit hoặc hydroxit của kim loại kiềm và/hoặc kiềm thổ, tốt hơn là oxit hoặc hydroxit của natri, kali và/hoặc magie, tốt hơn nữa là kali hydroxit.

11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 10, trong đó chất thuộc crom được che chắn có độ kiềm nằm trong khoảng từ 0 đến 65%.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 11, trong đó sau khi chất thuộc crom đã được bổ sung, việc sấy được thực hiện, tốt hơn là bằng cách sấy phun, và chất thuộc crom được che chắn bằng protein được thu dưới dạng bột hoặc dạng hạt.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 12, trong đó bước làm giảm độ pH và bước bổ sung các hợp chất crom(III) được kết hợp thành một bước là làm giảm độ pH bằng cách bổ sung các hợp chất crom(III) có tính axit.

14. Quy trình thuộc và/hoặc thuộc lại da hoặc da lông bằng cách xử lý da sống hoặc da với chất thuộc crom được che chắn bằng protein theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.