



(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)



1-0039084

(51)⁷ C12C 1/08; C12C 3/06

(13) B

(21) 1-2018-05621

(22) 12/06/2017

(86) PCT/EP2017/064299 12/06/2017

(87) WO2017/216111 21/12/2017

(30) PCT/CN2016/085705 14/06/2016 CN

(45) 25/03/2024 432

(43) 25/07/2019 376A

(73) BASF SE (DE)

Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany

(72) SHI, Qing (CN); SZARVAS, Laszlo (DE); PENG, Biyu (CN); ZHANG, Chunxiao (CN).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT DA THUỘC VÀ DUNG DỊCH TẨY DA

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất da thuộc trong đó axit metansulfonic (MSA) được sử dụng trong bước tẩy ở giá trị pH cao, và MSA được sử dụng để nâng cao chất lượng của sản phẩm da thành phẩm cũng như để cải thiện ảnh hưởng của dịch thải đến môi trường.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất da thuộc, đặc biệt là bước tẩy da sống hoặc biểu bì để thực hiện hút hết crom trong quy trình thuộc da bằng crom.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thuộc da là kỹ thuật sử dụng tác nhân thuộc da để chuyển hóa da sống hoặc biểu bì thành da thuộc hoặc da lông thú. Đây là một trong các quy trình của toàn bộ chuỗi gia công da thuộc. Các bước then chốt để tạo ra da thuộc là như sau: Da sống hoặc biểu bì thô → Ngâm → Ngâm vôi → Khử vôi → Ngâm mềm da bằng enzym → Tẩy → Bazơ hóa → Thuộc da → Thuộc lại da → Nhuộm → Ngâm dầu → Hoàn thiện.

Bước thuộc da thực tế diễn ra với sự có mặt của tác nhân thuộc da. Quy trình thuộc da thích hợp bao gồm bước thuộc da bằng muối khoáng (muối crom(III), muối nhôm, muối ziriconi hoặc muối sắt), thuộc da thực vật với các tác nhân thuộc da thực vật (tanin trong lá, vỏ cây, gỗ hoặc quả), các tác nhân thuộc da dạng dầu như dầu cá hoặc dầu có nguồn gốc từ động vật biển (dầu cá voi) hoặc như chất béo cho não, thuộc da tổng hợp với các tác nhân thuộc da được sản xuất tổng hợp (syntan, tác nhân thuộc da kiểu nhựa, tác nhân thuộc da kiểu polyme, polyphosphat, hoặc parafin sulfoclorua), và thuộc da aldehyt (trước đây là formaldehyt, bây giờ chủ yếu là glutaraldehyt). Cũng có thể sử dụng kết hợp các quy trình thuộc da khác nhau.

Trong số các phương pháp thuộc da nêu trên, thuộc da bằng crom được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp da thuộc bởi vì chất lượng rất tốt của da thuộc được thuộc bằng crom, như độ ổn định thủy nhiệt cao, đặc tính nhuộm tốt cũng như độ mềm. Sự đánh giá trung bình là xấp xỉ 90% sản phẩm da trên thế giới được sản xuất bằng cách thuộc da bằng crom.

Tuy nhiên, thuộc da bằng crom có thể gây tranh cãi do hàm lượng Cr (III) cao trong nước thải. Chỉ có từ 60 đến 80% crom bổ sung được hấp thụ bởi da sống

hoặc biểu bì trong quy trình thuộc da thông thường, và lượng crom còn lại chảy vào dịch thuộc da đã sử dụng (khoảng 1000-3000 mg·L⁻¹), dẫn đến ô nhiễm môi trường nghiêm trọng và lãng phí nguồn crom. Hơn nữa, crom hiện nay đang được xem xét về sự chuyển hóa có thể có từ Cr (III) thành chất gây ung thư Cr (VI) trong điều kiện oxy hóa. Do đó, những người thợ thuộc da luôn cố gắng phát triển công nghệ thuộc da không chứa crom. Tuy nhiên, nói chung, chất lượng chung của da thuộc không chứa crom không thể so sánh được với da thuộc bằng crom. Do đó, nhiều nghiên cứu đang tập trung phát triển các hệ thống hút hết crom để làm giảm hàm lượng crom trong nước thải.

Trong kỹ thuật thuộc da bằng crom, phản ứng chính diễn ra giữa collagen, chứa các nhóm amino và carboxyl, và các ion Cr (III). Việc tạo thành liên kết phối trí giữa các ion Cr (III) (từ tác nhân thuộc da) và các nhóm carboxyl trên các mạch bên của collagen là tiền đề của kỹ thuật thuộc da bằng crom.

Trong kỹ thuật thuộc da bằng crom, để đạt được hiệu quả thuộc da đồng đều, thì mong muốn tạo ra các ion Cr (III) thâm nhập vào da sống và kết hợp với các nhóm carboxyl trong đó, hơn là phản ứng với các nhóm carboxyl trên bề mặt của da sống, làm cho da sống quá cứng để sử dụng. Mặt khác, nhiều sự cố gắng đang được thực hiện để thúc đẩy khả năng phản ứng giữa các ion Cr (III) và các nhóm carboxyl của collagen và do đó cải thiện hiệu quả thuộc da. Nói cách khác, sự kết hợp của các ion Cr (III) với các nhóm carboxyl và sự thâm nhập của các ion Cr (III) là bộ đôi trái ngược trong quy trình thuộc da bằng crom, và các thợ thuộc da phải cân bằng tỷ lệ cạnh tranh giữa sự thâm nhập và phản ứng trong quy trình.

Thông thường, có hai phương pháp tiếp cận chính để cân bằng sự trái ngược giữa sự xâm nhập và sự kết hợp của các ion Cr (III).

- 1) Điều chỉnh độ pH của da sống bằng cách bổ sung axit. Sau khi bổ sung axit, COO⁻ bị khóa, collagen bị ức chế do sự phân ly, mặt khác sẽ phản ứng với crom. Ngoài ra, các ion hydro làm tăng tính chất cation của collagen, do đó thúc đẩy tác nhân thuộc da và collagen gắn kết với nhau trên bề mặt,
- 2) Các anion của axit phối hợp với các ion crom hóa trị ba, còn được biết đến ở dạng “hiệu ứng che”, nhờ đó giúp tác nhân thuộc da xâm nhập vào lớp trong

của da sống.

Đối với axit, ví dụ, axit vô cơ có thể được sử dụng. Tuy nhiên, vì axit vô cơ có thể có các nhược điểm khác nhau như ô nhiễm Cl (đối với HCl) hoặc ô nhiễm N (đối với HNO_3), nên cũng có thể sử dụng axit hữu cơ, như axit monocarboxylic, axit dicarboxylic, hoặc axit hydroxycarboxylic. Trong số đó, vì ái lực của format đối với ion crom là yếu hơn một chút so với ái lực của carboxyl của collagen đối với ion crom, do đó axit formic là chất che nổi trội trong quy trình thuộc da bằng crom.

Thực tế, việc bổ sung axit hữu cơ trong bước tẩy ở quy trình thuộc da bằng crom thông thường đưa lượng carboxylat tương đối lớn vào dịch thuộc da, mà có thể tạo ra phần nào hiệu ứng che mạnh trên các ion crom và khả năng phối hợp mạnh của các nhóm carboxylat với các ion crom, dẫn đến giảm khả năng các nhóm carboxyl của collagen đi vào các khối cầu bên trong được tạo thành bởi các ion phức crom để thay thế các phối tử hữu cơ có sẵn và tạo thành các phức Cr-collagen bền, nhờ đó, tốc độ hấp thu của crom được giữ ở mức khá thấp.

Carboxylat có các cấu trúc phân tử khác nhau được chọn và nghiên cứu. Mặc dù các tác nhân này có thể làm tăng sự hút crom đến mức độ nhất định, nhưng thật khó để đạt được tỷ lệ dùng crom lên đến 85%, và da thuộc thường bị ảnh hưởng tiêu cực do việc áp dụng các tác nhân này.

Do đó, mục đích của sáng chế là để khắc phục các nhược điểm của tài liệu tình trạng kỹ thuật và đề xuất quy trình sản xuất da thuộc, mà có thể làm tăng sự hấp thu Cr (III) trong quy trình thuộc da bằng crom, và làm giảm hàm lượng Cr (III) trong dịch thải của quá trình thuộc da. Mục đích của sáng chế đạt được bằng cách sử dụng axit metan sulfonic (dưới đây được viết tắt là MSA) trong bước tẩy da sống hoặc biểu bì ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4.

Các tác giả sáng chế đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng MSA trong bước tẩy da sống hoặc biểu bì ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4 trước khi thuộc da bằng Cr (III), sự hấp thu Cr (III) tăng đáng kể và hàm lượng Cr (III) trong dịch thải của quá trình thuộc da giảm đi; ngoài ra, các ion Cr (III) được phân bố đồng đều trong da thuộc, từ đó thu được da đã thuộc đồng đều, và các tính chất cơ học của da thu được được cải thiện. Dựa vào phát hiện này, sáng chế được hoàn

thành.

Việc sử dụng MSA trong quá trình xử lý da sống đã được bộc lộ trong tài liệu tình trạng kỹ thuật.

EP 563139 bộc lộ quy trình xử lý da sống, trong đó da sống được đưa vào tiếp xúc với MSA trong quá trình xử lý, như trong bước thuộc da hoặc tẩy. Trong các ví dụ, MSA được dùng trong bước tẩy. Phải nói rằng khi da sống được tiếp xúc với MSA hoặc các ion metan sulfonat trong môi trường axit, trong bất kỳ giai đoạn xử lý nào mà việc tiếp xúc được thực hiện, thì có hiệu quả tách sợi mô collagen và hiệu quả phân bố của mỡ ở bên trong: độ dày của biểu bì trở nên đều hơn, đồng thời diện tích bề mặt của biểu bì tăng đáng kể, dẫn đến đồng nhất về độ dày, tăng diện tích bề mặt, và nâng cao chất lượng bề mặt (cảm giác khi chạm vào, hình thức bên ngoài) và độ mềm dẻo của da. Tuy nhiên, EP 563139 không bộc lộ việc sử dụng MSA trong bước tẩy có thể làm tăng sự hấp thu Cr (III) trong bước thuộc da và làm giảm hàm lượng Cr (III) trong dịch thải của quá trình thuộc da, và tạo ra các ion Cr (III) phân bố đồng đều trong da sống và cải thiện các tính chất cơ học của da thuộc thu được. Thực tế, EP 563139 không bộc lộ độ pH trong dung dịch tẩy. Đo được khoảng pH chung trong EP 563139 nằm trong khoảng từ 0,5 đến khoảng 1,7, trong khi độ pH tẩy trong phần ví dụ là khoảng 2,5. Ngoài ra, axit formic được sử dụng trong phần ví dụ của EP 563139.

WO 2014/124951 A1 bộc lộ quy trình sản xuất da thuộc bao gồm nhiều bước, trong đó MSA được sử dụng trong ít nhất một bước được chọn từ các bước khử vôi, ngâm mềm da bằng enzym, tẩy, thuộc da, thuộc lại da, nhuộm, và ngâm dầu. Phải nói rằng việc sử dụng MSA tạo ra các đặc điểm thuận lợi đối với thị giác và xúc giác, và các tính chất vật lý tốt như độ bền kéo, độ bền đứt, độ giãn khi đứt hoặc độ kéo giãn của lớp ngoài của da thuộc thu được bằng cách này. Ngoài ra, WO 2014/124951 A1 đề cập khi sử dụng MSA trong bước ngâm dầu, nếu đó là da được thuộc bằng crom, chỉ có lượng rất nhỏ các hợp chất crom được rửa trôi khỏi da thuộc. Tuy nhiên, WO 2014/124951 A1 không bộc lộ việc sử dụng MSA trong bước tẩy để làm tăng sự hấp thu Cr(III) và làm giảm hàm lượng Cr(III) trong dịch thải, đặc biệt là ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình tẩy da sống hoặc biểu bì bằng MSA ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng MSA để cải thiện sự hấp thu Cr vào da sống hoặc biểu bì trong khi tẩy da sống hoặc biểu bì, và/hoặc làm giảm hàm lượng Cr trong dịch thải từ quá trình xử lý (như thuộc da, rửa axit, thuộc lại da, nhuộm và ngâm dầu, đặc biệt là thuộc da) da sống hoặc biểu bì.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng MSA trong bước tẩy da sống hoặc biểu bì để cải thiện độ đồng đều của sự phân bố Cr trong da sống hoặc biểu bì trong khi thuộc da bằng Cr.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề cập đến sản phẩm da thu được bằng quy trình theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của độ pH tẩy đến sự phân bố Cr (%) trong da xanh ẩm (wet blue).

Fig. 2 là loạt ảnh SEM của lớp da ngoài của da mộc (phóng to 300 lần, phía trên) và đoạn cắt (lần lượt phóng to 1000 lần, 5000 lần, phía dưới).

Fig. 3 là đồ thị thể hiện sự phân bố Cr trong da xanh ẩm.

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình theo sáng chế xử lý da sống hoặc biểu bì của động vật, hoặc xử lý một phần da sống hoặc biểu bì. Da sống hoặc biểu bì của động vật có thể có nguồn gốc từ động vật đã chết bất kỳ, ví dụ từ gia súc, bê, lợn, dê, cừu, kanguru, cá, đà điểu hoặc động vật hoang dã.

Nói chung, quy trình sản xuất da thuộc bao gồm nhiều bước. Ở bước cạo lông, phần lớn lông được loại bỏ khỏi da sống hoặc biểu bì của động vật. Ở bước lọc thịt ở da tiếp theo, phần thịt còn lại và mô mỡ dưới da được loại bỏ khỏi da sống hoặc biểu bì của động vật, ví dụ bằng máy. Ở bước ngâm vôi tiếp theo, thu được các

protein không mong muốn và cấu trúc "mở". Các hợp chất natri hydroxit, natri carbonat, sulfua hoặc lưu huỳnh hữu cơ thường xuyên được bổ sung vào trong khi ngâm vôi. Ở bước khử vôi tiếp theo, các hóa chất ngâm vôi và cạo lông được loại bỏ khỏi da sống hoặc biểu bì. Ở bước ngâm mềm da bằng enzym tiếp theo, các protein phân giải được đưa vào da sống hoặc biểu bì để loại bỏ các protein khác và giúp làm mềm da sống hoặc biểu bì. Sau đó, bước tẩy được thực hiện, thường sử dụng các axit vô cơ hoặc axit hữu cơ và/hoặc các muối của chúng.

Sau khi tẩy, bước thuộc da được thực hiện với sự có mặt của tác nhân thuộc da. Tác nhân thuộc da sử dụng trong sáng chế là các muối Cr (III), tùy ý kết hợp với các tác nhân thuộc da khác như các muối khoáng (ví dụ, muối nhôm, muối ziriconi hoặc muối sắt), các tác nhân thuộc da thực vật như tanin lấy từ lá, vỏ cây, gỗ hoặc quả, tác nhân thuộc da dạng dầu như dầu cá hoặc dầu có nguồn gốc từ động vật biển (dầu cá voi) hoặc chất béo cho não, các tác nhân thuộc da tổng hợp như syntan, tác nhân thuộc da kiểu nhựa, tác nhân thuộc da kiểu polyme, polyphosphat hoặc parafin sulfoclorua, hoặc tác nhân thuộc da aldehyt như formaldehyt hoặc glutaraldehyt. Bước thuộc da thường được tiến hành ở độ pH thấp hơn độ pH của bước tẩy do bổ sung tác nhân thuộc da, như ở độ pH bằng 2-3.

Các công đoạn tiếp theo thường bao gồm thuộc lại da, bazơ hóa hoặc trung hòa, nhuộm và ngâm dầu.

Về cơ bản, bước thuộc lại da có thể được thực hiện với nguyên liệu thuộc da bất kỳ đã được mô tả ở bước thuộc da nêu trên. Bước bazơ hóa (còn được gọi là khử axit hóa hoặc trung hòa) thường bao gồm việc trung hòa phần còn lại của các axit mạnh như axit clohydric, axit sulfuric v.v., mà thường dẫn đến độ ổn định tốt hơn đối với da thuộc. Bước nhuộm thường được thực hiện với các chất nhuộm màu tạo thành liên kết hóa học với sợi da thuộc. Bước ngâm dầu để có độ mềm và độ dẻo tốt hơn. Các tác nhân ngâm dầu bao gồm sợi da thuộc với màng mỡ mỏng. Kết quả là, sợi không dính với nhau nhiều trong khi làm khô và có thể trượt qua nhau dễ dàng hơn.

Các bước nêu trên thường được thực hiện theo thứ tự quy định trong công đoạn sản xuất. Tuy nhiên, cũng có thể thực hiện các bước này theo các thứ tự khác

nhau. Hơn nữa, ngoài các bước nêu trên, các quy trình để sản xuất da thuộc cũng có thể bao gồm các bước khác.

Ví dụ, các bước khác bao gồm tạo lớp lót ướt / rửa, cạo lông / ép nước / xẻ da v.v.. Bước tạo lớp lót ướt / rửa thường được thực hiện ở nhiệt độ 30-40°C trong 20 phút đến vài giờ bằng cách sử dụng chất thấm ướt/chất nhũ hóa và axit yếu, để nhận được da xanh ẩm sẵn có cho quy trình sau. Đối với bước cạo lông / ép nước / xẻ da, các công đoạn cơ học này chủ yếu nhằm mục đích thu được độ dày thích hợp của da thuộc thành phẩm. Ép nước là để giải phóng lượng nước dư trong da thuộc và sẵn sàng để xẻ da. Xẻ da để có độ dày gần với da thuộc thành phẩm, tách lớp da ngoài và xẻ, từ đó sẵn sàng để cạo lông. Cạo lông để thu được độ dày chính xác nhất có thể đối với yêu cầu của da thuộc thành phẩm.

Theo sáng chế, MSA thường được dùng ở dạng dung dịch nước.

MSA là một loại axit hữu cơ mạnh. Cả phân tử lượng và cấu trúc phân tử đều giống với phân tử lượng và cấu trúc phân tử của axit sulfuric. Để có chất cho điện tử, nghĩa là, metyl liên kết trực tiếp với nguyên tử lưu huỳnh, thì giá trị pKa của nó (-0,6) cao hơn giá trị pKa của axit sulfuric ($pK_a = -3,0$), axit clohydric ($pK_a = -8,0$), nhưng thấp hơn giá trị pKa của axit formic ($pK_a = 3,77$), axit axetic ($pK_a = 4,76$), do đó tính axit của MSA yếu hơn tính axit của các axit vô cơ thông thường, nhưng mạnh hơn hầu hết các axit hữu cơ.

Đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng MSA trong bước tẩy ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4 trước khi thuộc da bằng Cr (III), sự hấp thu Cr (III) tăng đáng kể và hàm lượng Cr (III) trong dịch thải của quá trình thuộc da giảm đi. Ngoài ra, đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng bằng cách tẩy bằng MSA, các ion Cr (III) được phân bố đồng đều trong da sống hoặc biểu bì, do đó thu được da đã thuộc đồng đều, và các tính chất cơ học của da thu được cũng được cải thiện.

So với quy trình tẩy thông thường mà thường được thực hiện bằng khoáng chất hoặc axit hữu cơ ở độ pH bằng 2,0-3,0 (AD Covington, T Covington, 2009, "Tanning chemistry: the science of leather", Chapter 9, page 177, Royal Society of Chemistry), quy trình theo sáng chế được thực hiện ở độ pH cao hơn mà cụ thể là cao hơn hoặc bằng 4. Nếu được sử dụng ở đây, thuật ngữ "độ pH cao" nghĩa là giá

trị pH cao hơn giá trị pH được sử dụng trong bước tẩy thông thường mà thường nằm trong khoảng từ 2 đến 3, cụ thể, độ pH sử dụng trong sáng chế là ≥ 4 , tốt hơn là từ khoảng 4 đến khoảng 6, tốt hơn nữa là từ khoảng 4 đến khoảng 5,5. Khi được sử dụng ở đây, thuật ngữ “độ pH tẩy” chỉ độ pH của da sống hoặc biểu bì trước khi bổ sung muối crom, cũng là độ pH cuối của dung dịch tẩy sau khi hoàn thành việc bổ sung tất cả axit tẩy và độ pH của dung dịch thu được là ổn định, như bằng cách khuấy trong 1-24 giờ. Dưới đây, khi đề cập đến độ pH tẩy, thì luôn đề cập đến độ pH tẩy cuối cùng, trừ khi có quy định khác.

Theo một phương án, MSA có thể được dùng cùng với các muối vô cơ. Các muối vô cơ thích hợp bao gồm, ví dụ, các muối của axit sulfuric, axit halohydric, axit phosphoric, axit boric, axit nitric. Ví dụ về các muối vô cơ thích hợp bao gồm, ví dụ, amoni sulfat, natri sulfat, natri clorua, amoni clorua.

Theo phương án khác, MSA có thể được dùng cùng với các muối của axit hữu cơ. Các muối của axit hữu cơ thích hợp bao gồm, ví dụ, muối amoni, muối kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ của axit hữu cơ như muối amoni, muối natri, muối kali hoặc muối magie của axit hữu cơ. Các muối của axit hữu cơ thích hợp bao gồm, ví dụ, các muối của axit monocarboxylic hoặc axit dicarboxylic. Ví dụ về các muối của axit hữu cơ thích hợp là các muối của axit formic, axit axetic, axit propionic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit tartaric, axit lactic, axit phthalic, axit terephthalic, axit maleic, axit fumaric hoặc MSA.

Mặc dù MSA có thể tùy ý được dùng cùng với các axit khác như axit hữu cơ hoặc axit vô cơ, nhưng sẽ đạt được kết quả tốt nhất nếu các axit khác này được bỏ qua trong quy trình. Axit vô cơ bao gồm, ví dụ, axit sulfuric, axit clohydric, axit boric, axit carbonic, hoặc axit phosphoric. Axit hữu cơ bao gồm, ví dụ, các axit monocarboxylic hoặc axit dicarboxylic, như axit formic, axit axetic, axit lactic, axit propionic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit tartaric, axit lactic, axit phthalic, axit terephthalic, axit maleic hoặc axit fumaric.

Cụ thể hơn, đã phát hiện ra rằng trong sáng chế, sự có mặt của axit hữu cơ hoặc muối của nó, đặc biệt là axit formic hoặc muối của nó, sẽ che các ion Cr (III), và do đó không thể góp phần làm giảm hàm lượng Cr (III) trong nước thải. Do đó,

theo phương án được ưu tiên của sáng chế, không có axit hữu khác hoặc các muối của nó, đặc biệt là axit formic hoặc muối của nó có mặt trong dung dịch tẩy. Ngạc nhiên là, đã phát hiện ra rằng sự hấp thu Cr của da sống hoặc biểu bì được tẩy bằng dung dịch MSA mà không có axit formic hoặc muối của nó cao hơn sự hấp thu Cr của da sống được tẩy bằng dung dịch chứa axit formic hoặc muối của nó, ngoài ra, Cr được phân bố đồng đều hơn trong da thuộc và các tính chất cơ học được tăng cường.

Khi sử dụng trong bước tẩy ở độ pH bằng hoặc cao hơn 4, lượng MSA giảm đi đáng kể và việc trộn lẫn với dịch thải cũng giảm đi, sẽ làm đơn giản hóa và có lợi cho quá trình gia công và nhờ đó giá thành cũng giảm đáng kể.

Do đó, theo một phương án của sáng chế, MSA thường được sử dụng ở lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3,0% trọng lượng dựa vào trọng lượng của da sống đã ngâm vôi để tẩy.

Tốt hơn là, MSA được sử dụng ở lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến khoảng 2,5% trọng lượng dựa vào trọng lượng của da sống đã ngâm vôi để tẩy.

Và tốt hơn nữa là MSA được sử dụng ở lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến khoảng 1,5% trọng lượng dựa vào trọng lượng của da sống đã ngâm vôi để tẩy.

MSA có thể được sử dụng riêng hoặc ở dạng hỗn hợp với các thành phần khác quen thuộc với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này, như các muối vô cơ nêu trên. Khi sử dụng với các thành phần khác, đầu tiên có thể bổ sung riêng MSA, quay trong chóc lát, sau đó bổ sung các thành phần khác (và thứ tự bổ sung là không quan trọng); hoặc có thể bổ sung MSA và các thành phần khác theo thứ tự khác hoặc bổ sung đồng thời.

Lượng các thành phần khác trong dung dịch tẩy là quen thuộc với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật này, và có thể được chọn theo các yêu cầu cụ thể của công đoạn.

Bước tẩy theo sáng chế được thực hiện ở nhiệt độ từ 10 đến 30°C, tốt hơn là từ 20 đến 25°C. Thời gian từ 10 phút đến 18 giờ được chứng minh là có thể áp dụng được, tuy nhiên khoảng thời gian từ 1 đến 12 giờ được ưu tiên. Quy trình tẩy theo

sáng chế có thể được thực hiện trong loại thùng mong muốn bất kỳ, ví dụ trong thùng tròn hoặc thùng hình trụ quay được.

Sau khi tẩy, da sống được thuộc da, thuộc lại da, bazơ hóa, nhuộm và/hoặc thấm dầu hoặc được đưa vào các bước xử lý khác, nói chung là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn các quy trình thông thường, quy trình tẩy bằng MSA theo sáng chế được thực hiện thành công ở độ pH cao hơn hoặc bằng 4 và tỷ lệ dùng crom tổng cộng tăng, ví dụ, từ 81,0% đến 95,8%. Do đó, lượng Cr tổng giảm đến khoảng 27%, và nồng độ Cr còn lại trong nước thải chứa crom giảm xuống 44%-85%, thay đổi theo công đoạn, và tổng lượng Cr chảy ra trong toàn bộ quá trình xử lý da thuộc được giảm đến khoảng 84%. Ngoài ra, hiệu suất vùng, các tính chất cơ học và đặc điểm cảm quan của da thuộc thu được từ quy trình theo sáng chế là tốt hơn hiệu suất vùng, các tính chất cơ học và đặc điểm cảm quan của da thuộc theo các quy trình thông thường.

Ngoài ra, đã phát hiện ra rằng bằng cách sử dụng MSA trong bước tẩy, sự cố định Cr trong da thuộc có thể được cải thiện, kết quả là tạo ra Cr khó tách khỏi da đã thuộc và chảy vào nước thải trong các bước tiếp theo. Do đó, việc sử dụng MSA trong bước tẩy cũng có thể làm giảm hàm lượng Cr trong nước thải từ các bước tiếp theo bước thuộc da, như rửa axit, thuộc lại da, nhuộm hoặc ngâm dầu.

Do đó, theo khía cạnh khác, sáng chế đề cập đến việc sử dụng MSA trong bước tẩy da sống hoặc biểu bì để cải thiện sự hấp thu Cr vào da sống hoặc biểu bì, và/hoặc làm giảm hàm lượng Cr trong dịch thải từ quá trình xử lý da sống hoặc biểu bì. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến việc sử dụng MSA trong bước tẩy da sống hoặc biểu bì để cải thiện tiếp độ đồng đều của sự phân bố Cr trong da sống hoặc biểu bì. Hơn nữa, sáng chế đề cập đến việc sử dụng theo sáng chế để cải thiện sức bền cơ của da thu được.

Sáng chế được giải thích tiếp dựa vào các ví dụ sau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các chữ viết tắt được sử dụng:

FA: axit formic

Na-FA: natri format

SA: axit sulfuric

MSA: axit metan sulfonic

Ts: nhiệt độ co ngót

Các hóa chất được sử dụng:

Chromosal B ® là crom sulfat bazơ sử dụng làm tác nhân thuộc da bằng Cr và do Lanxess Co. Ltd. cung cấp.

Dowelltan MM51 là sản phẩm ngưng của formaldehyt và axit phenol sulfonic và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowellan SWA là hỗn hợp của các rượu mạch dài alkoxylation, được sử dụng làm chất thấm ướt và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowellan FG-B là hỗn hợp của rượu mạch dài alkoxylation, được sử dụng làm chất tẩy nhờn và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowellzym BL là hỗn hợp của tụy, các proteaza và chất đệm khác, được sử dụng làm chất ngâm mềm da bằng enzym và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowelltan NL20 là hỗn hợp của phenol sulfonat và các phức chất, được sử dụng làm chất trung hòa và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowellor PF là một loại phosphat este tổng hợp, được sử dụng làm chất ngâm dầu và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Dowellim DLA là hỗn hợp của các muối của axit hữu cơ và axit vô cơ mà không có amoni bất kỳ, được sử dụng làm chất khử vôi và do Dowell Science & Technology Inc. cung cấp.

Trong phần ví dụ thực hiện sáng chế, phần trăm được đề cập đến là phần trăm theo trọng lượng (% trọng lượng), trừ khi có chỉ định cụ thể khác.

Phương pháp đo

Nhiệt độ co ngót (Ts) được đo theo QB/T2713-2005. Theo cách khác, phương pháp thử nghiệm ISO 3380:2002 có thể được sử dụng để đo nhiệt độ co ngót.

Độ bền kéo và độ giãn khi đứt được đo theo QB/T2710-2005. Theo cách khác, phương pháp thử nghiệm ISO 3376:2011 (IULTCS/IUP 6) có thể được sử dụng để đo độ bền kéo và độ giãn khi đứt.

Độ bền đứt được đo theo QB/T2711-2005. Theo cách khác, phương pháp thử nghiệm ISO 3377-2:2016 (IULTCS/IUP 8) có thể được sử dụng để đo độ bền đứt.

Hàm lượng Cr được đo theo QB/T1275-2012. Theo cách khác, ISO5398-2007 có thể được sử dụng để đo hàm lượng Cr.

Trừ khi có quy định khác, tất cả các phương pháp thử nghiệm sử dụng trong các ví dụ sau đề cập đến các phương pháp QB/T, là phù hợp với tiêu chuẩn ISO, IEC hoặc theo các nhà phát triển tiêu chuẩn quốc tế khác. Các tiêu chuẩn GB có thể được tìm thấy tại Cơ quan về Tiêu chuẩn hóa của Cộng hòa dân chủ nhân dân Trung Hoa (the Standardization Administration of the People's Republic of China), SAC (<http://www.sac.gov.cn/SACSearch/outlinetemplate/gjbzcx.jsp>), nơi liệt kê tất cả các tiêu chuẩn quốc gia bắt buộc và tùy ý.

Ngoài ra, các tiêu chuẩn ISO được nêu để minh họa các phương pháp đo theo tiêu chuẩn quốc tế có thể áp dụng được.

Diện tích theo trọng lượng (còn được biết đến là hiệu suất) đề cập đến phần trăm diện tích của da thuộc thu được so với da sống thô, và có thể được tính bằng cách chia diện tích bề mặt của da thuộc cho diện tích bề mặt của da sống thô.

Ví dụ 1 – Việc sử dụng MSA đối với sự hấp thu Cr và sự phân bố Cr ở da sống

Thử nghiệm được tiến hành để nghiên cứu độ pH tẩy đối với sự hấp thu và sự phân bố Cr trong khi thuộc da bằng Cr, trong đó da sống của gia súc được tẩy ở độ pH khác nhau và sau đó thuộc da.

Da sống đã ngâm vôi được cân và trọng lượng của da này được sử dụng làm cơ sở để tính toán phần trăm hóa chất và các chất hoạt tính được sử dụng trong quy trình, như được thể hiện trong các bảng dưới đây. Sau bước ngâm vôi, da sống được đưa vào tẩy bằng các dung dịch tẩy khác nhau, bao gồm nước và NaCl, và (các) axit tẩy số 1#, 2# và 3# (xem Bảng 2). Nói chung, các thành phần của dung dịch tẩy 1#, 2# và 3# được sử dụng trong các Bảng riêng, khác nhau phụ thuộc vào ví dụ, vì thế thuật ngữ “1#”, “2#” và “3#” đề cập đến các ví dụ cụ thể tương ứng, trong đó dung dịch tẩy được sử dụng và được mô tả trong các ví dụ.

Quy trình cụ thể là như sau: bổ sung tất cả các thành phần của dung dịch tẩy, quay trong 30 phút, sau đó dừng đập và để qua đêm. Sau đó, da sống đã tẩy được đưa vào bước thuộc da bằng Cr, bazơ hóa, cạo lông, tạo lớp lót ướt, rửa bằng nước, thuộc lại da, và bazơ hóa lại.

Các công đoạn cụ thể được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Quy trình thử nghiệm

Công đoạn	Hóa chất	Lượng (% trọng lượng)	Đặc điểm	Chú thích
Ngâm vôi			Cân và sử dụng trọng lượng làm cơ sở đối với hóa chất	
Khử vôi				
Ngâm mềm da bằng enzym				
Tẩy	Nước	50	22°C	
	NaCl	6		
1#	FA	0,5		
	SA	1,0	Quay trong 30 phút	Dừng đập, và để qua đêm
2#, 3# tương ứng	MSA	X*	Quay trong 30 phút	Dừng đập, và để qua đêm
Ngay hôm sau				
Thuộc da				

bằng Cr				
	Chromosal B	5,0	Quay trong 180 phút	
Bazơ hóa	NaHCO ₃		Điều chỉnh độ pH cuối là 4,0-4,2	
Bổ sung nước			Điều chỉnh tỷ lệ dịch tổng là 2,0	Giữ dưới nhiệt độ 40°C trong 120 phút
Ngày hôm sau			Quay trong 30 phút, đo độ pH	
Điều chỉnh độ pH			Điều chỉnh độ pH là 4,0-4,1	Lấy ra khỏi thùng
Ép nước				
Cạo lông			Độ dày là khoảng 1,3-1,4mm	Đánh dấu và cân, và trọng lượng được sử dụng làm cơ sở cho các hóa chất khác
Tạo lớp lót ướt	nước	300	40°C	
	Dowellan SWA	0,3		
	Dowellan FG-B	0,3	30 phút	Đo độ pH
	NaHCO ₃	0,3	90 phút, điều chỉnh độ pH đến khoảng 4,5	
Rửa bằng nước	nước	200	20 phút	Lấy mẫu da sống và đo hàm lượng Cr và Ts
Rửa axit	nước	150	40°C	
1#	FA		90 phút	pH 3,5-3,7
2#, 3# tương ứng	MSA		90 phút	pH 3,5-3,7; đo hàm lượng Cr trong dịch thải
Thuộc lại da	Chromosal B	4,0	Quay trong 90 phút	
Bazơ hóa	NaHCO ₃		Bổ sung từng phần với mỗi phần là 0,2% trọng lượng trong khoảng 20 phút	Điều chỉnh độ pH cuối đến 4,5
Quay			30 phút, qua đêm	
Ngày hôm			Quay trong 30 phút, đo độ pH	Điều chỉnh độ pH

sau				đến khoảng 4,2
Tháo nước				Đo hàm lượng Cr trong dịch thải và da sống
Rửa bằng nước	Nước	200	20 phút	

* Lượng MSA có thể được tìm thấy trong Bảng 2.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của độ pH tẩy đến hiệu quả của việc thuộc da bằng Cr

Công đoạn		Thông thường, không có MSA(1#)	MSA*(2#)	MSA**(3#)
Thuộc da	Lượng axit (% trọng lượng)	FA0,5+SA1,0	2,3	1,2
	Lượng Chromosal B (% trọng lượng)	5,0	5,0	5,0
	Độ pH tẩy	3,05	3,03	4,93
	Độ pH sau khi bazơ hóa	4,06	4,16	4,15
	Độ pH khi lấy ra khỏi thùng	4,03	4,05	4,09
	Ts (°C)	114	110,6	115,3
	Hàm lượng Cr trong dịch thải (mg/L)	1640,25	925,25	340,8
Thuộc lại da	Rửa axit pH	3,44	3,36	3,38
	Lượng Chromosal B % trọng lượng	4,0	4,0	4,0
	Độ pH sau khi bazơ hóa	4,22	4,24	4,25
	Ts (°C)	127	120	129
	Hàm lượng Cr trong dịch thải (mg/L)	495	252	163
	Hàm lượng Cr trong da xanh ẩm (% trọng lượng)	3,26	3,52	3,90

* Ví dụ so sánh với MSA ở độ pH dưới 4 (không theo sáng chế.)

** Ví dụ theo sáng chế với MSA ở độ pH trên 4 (theo sáng chế.)

Như có thể thấy từ Bảng 2, so với tẩy thông thường bằng cách sử dụng FA và SA, khi sử dụng ở độ pH tương tự (3,05 và 3,03, tương ứng), hàm lượng Cr trong dịch thải có thể giảm đi đến khoảng 50% trọng lượng bằng cách sử dụng MSA; và khi độ pH tẩy được điều chỉnh cao hơn pH4, hàm lượng Cr trong dịch thải giảm xuống đến trên 70% trọng lượng.

Ngoài ra, so với tẩy bằng MSA ở độ pH thấp hơn (3,03), khi tẩy ở độ pH cao hơn (4,93), ngạc nhiên là hàm lượng Cr trong dịch thải thu được da còn giảm tiếp đến nhiều hơn 50% trọng lượng.

Ngoài ra, khi độ pH tẩy là khoảng 5,0, Ts cao hơn, nghĩa là trong trường hợp này, sự xâm nhập của Cr không bị ảnh hưởng tiêu cực, thay vào đó, mức độ tạo liên kết ngang hiệu quả trong da xanh ẩm tăng lên.

Sau khi thuộc lại da, Ts của da xanh ẩm được tăng tiếp và hàm lượng Cr trong dịch thải được giảm đến trên 50%. Ngoài ra, hàm lượng Cr trong da xanh ẩm tăng rất cao bằng cách sử dụng bước tẩy bằng MSA. Điều này chứng minh rằng việc sử dụng MSA có thể cải thiện sự hấp thu Cr của da sống.

Để nghiên cứu tiếp sự phân bố Cr trong da xanh ẩm, da xanh ẩm thu được theo Bảng 1 được làm khô lạnh và cắt thành ba lớp theo độ dày bằng máy tách lớp, sau đó cắt thành các miếng, sau khi trọng lượng là không đổi, các miếng được hòa tan trong hỗn hợp axit nitric và axit clohydric ở tỷ lệ thể tích là 1:3 ở nhiệt độ 120°C, sau đó pha loãng sau khi làm nguội. Hàm lượng Cr được đo bằng ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry – quang phổ phát xạ plasma ghép cặp cảm ứng). Đối với mỗi ví dụ, ba phép đo được lặp lại và các kết quả được lấy trung bình. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3 và trên Fig. 1.

Bảng 3. Ảnh hưởng của độ pH tẩy đến sự phân bố Cr (%) trong da xanh ẩm

	trung bình	lớp da ngoài	lớp da giữa	lớp da trong
Thông thường pH3,05 (1#)	1,60	1,46	1,45	1,87
MSA pH 3,03 (2#)	1,71	1,63	1,60	1,88
MSA pH 4,93 (3#)	2,32	2,36	2,29	2,31

Như có thể thấy từ Bảng 3 và Fig. 1, so với quy trình tẩy thông thường, ở các độ pH tương tự, hàm lượng Cr trong mỗi lớp của bước tẩy bằng MSA là tương đối cao, nghĩa là việc sử dụng MSA có thể cải thiện sự hấp thu Cr của da sống; và khi độ pH của bước tẩy bằng MSA được điều chỉnh cao hơn 4, thì hàm lượng Cr trong mỗi lớp tăng lên đáng kể. Nghĩa là việc điều chỉnh độ pH của bước tẩy bằng MSA cao hơn 4 không làm cản trở sự xâm nhập của Cr, thay vào đó, có thể tạo thuận lợi lớn cho sự xâm nhập của Cr. Do đó, bước tẩy bằng MSA ở độ pH bằng 4 hoặc cao hơn có thể thực hiện được và có lợi.

Ví dụ 2 – So sánh giữa hiệu quả tẩy bằng MSA ở độ pH cao hơn 4 và hiệu quả tẩy thông thường

Biểu bì của gia súc đã ngâm vôi được cắt dọc xương sống, đánh dấu và cân, trọng lượng được sử dụng làm cơ sở để tính toán các hóa chất khác được sử dụng trong các bước xử lý tiếp theo. Sau đó, biểu bì đã ngâm vôi được đưa vào các bước khử vôi, ngâm mềm da bằng enzym và tẩy trong quy trình MSA, hoặc, theo cách khác, trong quy trình thông thường mà không sử dụng MSA. Sau bước tẩy, các bước xử lý tiếp theo là thuộc da bằng Cr, bazơ hóa, cạo lông và tạo lớp lót ướt được tiến hành. Các điều kiện của các công đoạn xử lý cụ thể có thể được tìm thấy trong Bảng 4. Đo được sự hấp thu Cr, sự phân bố Cr, tách Cr sau khi thuộc da, và toàn bộ các tính chất của da thuộc thu được.

Bảng 4. Quy trình MSA và quy trình thông thường

Công đoạn	Hóa chất	Lượng (% trọng lượng)	Đặc điểm	Chú thích
Biểu bì đã ngâm vôi			Cắt dọc xương sống	Độ dày khoảng 2,2mm
Cân			Đánh dấu, và sử dụng làm cơ sở cho các hóa chất khác	
Rửa bằng	nước	200	30 phút, hai lần	

nước				
Khử vôi	nước	30	33°C	
	amoni sulfat	3,0	90 phút, tháo nước	
Rửa bằng nước	nước	200	30 phút	
Ngâm mềm da bằng enzym	nước	100	35°C	
	Dowellzym BL	0,5	60 phút, kiểm tra điều kiện ngâm mềm da bằng enzym, tháo nước	
Rửa bằng nước	nước	200	30 phút, hai lần	
Tẩy	nước	50		
	NaCl	7	10 phút	
1#	FA	0,5	30 phút	
	SA	1,1	180 phút, pH 2,74, qua đêm	
2#	FA	0,1	30 phút	
	MSA	1,0	180 phút, pH 4,86, qua đêm	
Ngày hôm sau				
Thuộc da bằng Cr				
1#	Chromosal B	6,5	Quay trong 180 phút, kiểm tra độ thấm	So sánh tốc độ thấm và đo Ts
2#	Chromosal B	4,5	Quay trong 180 phút, kiểm tra độ thấm	
Bazơ hóa	NaHCO ₃		Bổ sung từng phần trong khoảng 30 phút đối với mỗi phần, độ pH cuối là 4,0-4,2	
Bổ sung nước	nước		60°C, tỷ lệ dịch tổng là 2,0, giữ ở nhiệt độ ổn định trong 120 phút	
Điều chỉnh độ pH			Điều chỉnh độ pH đến 4,0-4,2, quay	

			trong 30 phút, qua đêm	
Ngày hôm sau			Quay trong 30 phút, kiểm tra độ pH, lấy ra khỏi thùng	Đo hàm lượng Cr, Ts, sự phân bố Cr và SEM
Cho phép để			Để trong 24 giờ	
Ép nước				
Cạo lông			Độ dày khoảng 1,2mm	
Cân				
Tạo lớp lót ướt	nước	200	40°C	
	Dowellan SWA	0,2		
	Dowellan FG-B	0,3		
	NaHCO ₃		90 phút, điều chỉnh độ pH đến khoảng 4,5	Đo hàm lượng Cr trong dịch thải
Tháo nước				

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 5.

Bảng 5. So sánh hiệu quả thuộc da bằng Cr giữa tẩy bằng MSA ở độ pH cao hơn 4 và tẩy thông thường

Quy trình tẩy	Độ pH tẩy	Lượng axit (% trọng lượng)	Lượng Chromosal B (% trọng lượng)	Diện tích theo trọng lượng* (ft ² /kg)	Ts (°C)	Hàm lượng Cr trong dịch thải (mg/L)
Quy trình thông thường (1#)	2,74	FA 0,5 + SA1,1	6,5	3,10	110±1,5	864±2,4
Quy trình MSA (2#)	4,86	FA 0,1 + MSA0,9	4,5	3,10	107±2,0	167±3,3

*: diện tích bề mặt của da xanh ẩm tương ứng với mỗi kilogram da sống.

Như có thể thấy từ Bảng 5, so với quy trình tẩy thông thường, diện tích của da xanh ẩm sau khi tẩy bằng MSA còn lại không thay đổi, nghĩa là khi tiến hành tẩy MSA ở độ pH cao hơn 4, da sống không co rút và diện tích da thuộc không bị ảnh hưởng. Trong bước tẩy bằng MSA ở độ pH cao hơn 4, khi lượng Cr sử dụng trong việc thuộc da giảm đến khoảng 31% trọng lượng so với quy trình tẩy thông thường (4,5% trọng lượng so với 6,5% trọng lượng), nhiệt độ co ngót và diện tích theo trọng lượng của da xanh ẩm thu được từ việc tẩy bằng MSA là tương tự với nhiệt độ co ngót và diện tích theo trọng lượng của da xanh ẩm thu được từ quy trình tẩy thông thường, ngoài ra, hàm lượng Cr trong dịch thải giảm đến khoảng 80% trọng lượng. Điều này chứng minh rằng bằng cách tẩy bằng MSA, lượng tác nhân thuộc da Cr có thể giảm đi, và do đó gánh nặng cho môi trường giảm đi nhiều, đồng thời hàm lượng Cr trong nước thải có thể giảm đi, trong khi có thể thu được da thuộc có cùng Ts và diện tích theo trọng lượng.

Da mọc thu được từ quy trình thể hiện trong Bảng 4 được sấy chân không, lấy lại độ ẩm, rung lắc và cân, và các tính chất cơ học được đo theo các phương pháp tiêu chuẩn nêu trên. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Các tính chất cơ học của da mọc

Quy trình	Ts (°C)	Diện tích theo trọng lượng (ft ² /kg)	Độ bền kéo (N/mm ²)	Độ bền đứt (N/mm)	Độ giãn khi đứt (%)
Quy trình thông thường (1#)	121,6±2,2	7,54	7,53±1,15	25,58±5,67	45,66±4,68
Quy trình MSA (2#)	121,1±2,3	7,52	7,86±0,89	32,02±3,42	56,74±3,22

Như có thể thấy từ Bảng 6, sau khi thuộc lại da bằng Cr, Ts của da xanh ẩm là gần như nhau; ngoài ra, diện tích theo trọng lượng của da mọc thu được bằng hai quy trình này gần như không thay đổi. Cả hai đều có nghĩa là việc sử dụng MSA trong bước tẩy không làm co ngót da mọc. Quan trọng hơn, độ bền kéo, độ bền đứt và độ giãn khi đứt của da mọc thu được bằng quy trình MSA được cải thiện so với phương pháp thông thường.

Quan sát lớp da ngoài và sự phân bố sợi ở bước cắt bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electronic Microscopy - SEM), kết quả thu được trên Fig. 2.

Như có thể thấy từ Fig. 2, so với quy trình thông thường, lớp da ngoài thu được từ việc tẩy bằng MSA ở độ pH cao hơn 4 là đồng đều và mịn hơn, và sợi khi cắt bị tách rời hơn.

Ví dụ 3

Thử nghiệm được tiến hành trên da bò chưa thuộc được sử dụng cho da thuộc bọc ghế sofa. Trong ví dụ này, hàm lượng Cr trong dịch thải từ một số quy trình chính nhất định trong quá trình xử lý da sống được nghiên cứu.

Da sống đã ngâm vôi có độ dày khoảng 2,6 mm được đánh dấu và cân, và trọng lượng được sử dụng làm cơ sở để tính toán tỷ lệ của các hóa chất khác. Da sống đã ngâm vôi được đưa vào các bước khử vôi, ngâm mềm da bằng enzym, tẩy, thuộc da bằng Cr, bazơ hóa, cạo lông, tạo lớp lót ướt, thuộc lại da bằng Cr, bazơ hóa một lần nữa, thuộc lại da và làm đầy, và ngâm dầu. Các công đoạn cụ thể được thể hiện trong Bảng 7.

Bảng 7

Công đoạn	Hóa chất	Lượng (% trọng lượng)	Đặc điểm	Chú thích
Da sống đã ngâm vôi			Độ dày khoảng 2,6mm	Đánh dấu và cân, và sử dụng làm cơ sở cho các hóa chất khác
Rửa bằng nước	nước	200	20 phút×2	
Khử vôi	nước	30	33°C	
	Dowellim DLA	2	90 phút	
Rửa bằng nước	nước	200	30 phút	
Ngâm mềm da bằng enzym	nước	100	33°C	

Rửa bằng nước	nước	200	20 phút×2	
Tẩy	nước	50		
	NaCl	6	Quay trong 10 phút	
1#	FA	0,5	Quay trong 30 phút	
	SA	0,8	Quay trong 210 phút; để qua đêm	
2#	FA	0,15	Quay trong 30 phút	
	MSA	0,7	Quay trong 210 phút; để qua đêm	
3#	MSA	1,0	Quay trong 210 phút; để qua đêm	
Ngày hôm sau			Quay trong 30 phút, kiểm tra độ pH	
Thuộc da bằng Cr				
1#	Chromosal B	5,0		
	Na-FA	1,0	Quay trong 180 phút	
2#	Chromosal B	4,0	Quay trong 180 phút	
3#	Chromosal B	4,5	Quay trong 180 phút	
Bazơ hóa	NaHCO ₃	Điều chỉnh độ pH ở khoảng 4,2	Bổ sung từng phần trong khoảng 30 phút, với mỗi phần là 0,2%	
Bổ sung nước			Điều chỉnh tỷ lệ dịch tổng là 2,0; giữ ổn định ở 40°C	120 phút
Điều chỉnh độ pH	NaHCO ₃		Bổ sung từng phần trong khoảng 30 phút, với mỗi phần là 0,1%	Điều chỉnh độ pH ở 4,0, để qua đêm
Ngày hôm sau			Quay trong 30 phút, kiểm tra độ pH	
Lấy ra khỏi thùng				Đo hàm lượng Cr trong dịch thải (0) và

				da xanh ẩm, và Ts
			Đề trong 24 giờ	
Cạo lông				Độ dày khoảng 1,2-1,3mm
Tạo lớp lót ướt	nước	300	40°C	
	Dowellan SWA	0,3		
	Dowellan FG-B	0,3	30 phút	Đo độ pH
	NaHCO ₃	0,3	90 phút, điều chỉnh độ pH đến khoảng 4,5	
Cr-thuộc lại da	Chromosal B	4		
1#	Na-FA	0,8		
2#	Na-FA	0,1		
Bazơ hóa	NaHCO ₃		Bổ sung từng phần với mỗi phần là 0,2% trong khoảng 30 phút, pH4,2, qua đêm	
Qua đêm				
Ngày hôm sau				
Rửa bằng nước	nước	200	20 phút	Đo hàm lượng Cr trong dịch thải (3)
Trung hòa	nước	150	40°C	Đo hàm lượng Cr trong dịch thải (4)
Thuộc lại da	Chromosal B	4,0		
Làm đầy	Nước	100	40°C	
	Tác nhân thuộc da aldehyt	1,5	60 phút	
	Dầu kháng chất điện phân	2	30 phút; đo độ pH	
	Tác nhân thuộc lại da axit acrylic	2	40 phút; đo độ pH	

	Syntan	8	40 phút; đo độ pH	
	chất độn	10	60 phút; đo độ pH	Đo hàm lượng Cr trong dịch thải
	axit		30 phút; điều chỉnh độ pH khoảng 4,5	Đo hàm lượng Cr trong dịch thải
Nhuộm	nước	150	55°C	
	axit màu xanh	3	30 phút	
Ngâm dầu	Dowellor PF	12	Quay trong 90 phút	

Hàm lượng Cr trong dịch thải từ các công đoạn khác nhau được nghiên cứu, và các kết quả được thể hiện trong Bảng 8.

Bảng 8. Hàm lượng Cr trong dịch thải từ các công đoạn khác nhau ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Công đoạn	Tẩy thông thường (1#)	MSA+FA, độ pH cao hơn (2#)	MSA, độ pH cao hơn (3#)
Độ pH tẩy	3,10	5,07	5,00
Thuộc da	802	224	155
Rửa axit	67	8	9
Thuộc lại da bằng Cr	630	440	50
Thuộc lại da và làm đầy	25	8	6
Nhuộm và Ngâm dầu	33	2	2

Như có thể thấy từ Bảng 8, so với quy trình tẩy thông thường, quy trình tẩy bằng MSA có thể làm giảm đáng kể hàm lượng Cr trong dịch thải từ bước thuộc da. Ngoài ra, bằng cách so sánh 2# với 3#, hàm lượng Cr trong dịch thải thu được bằng cách tẩy bằng MSA và FA cao hơn hàm lượng Cr trong dịch thải thu được bằng cách chỉ tẩy bằng MSA. Điều này chứng minh rằng việc sử dụng FA có thể làm giảm sự hấp thu Cr và do đó làm tăng hàm lượng Cr trong dịch thải. Hơn nữa, so với quy trình thông thường, bằng cách tẩy bằng MSA hoặc MSA và FA, tương ứng,

hàm lượng Cr trong dịch thải từ các bước sau khi thuộc da cũng giảm đi đáng kể; điều này chứng minh rằng việc sử dụng MSA cũng có thể cải thiện sự cố định và giảm sự tách Cr của da xanh ẩm trong các bước tiếp theo.

Ngoài ra, sự phân bố Cr trong da xanh ẩm được nghiên cứu theo quy trình trong ví dụ 1, và các kết quả được thể hiện trong Bảng 9 và trên Fig. 3.

Bảng 9. Sự phân bố Cr trong da xanh ẩm

		Tẩy thông thường, pH 3,10 (1#)	MSA+FA, pH 5,07 (2#)	MSA, pH 5,00 (3#)
Thuộc lại da bằng Cr	Lớp da ngoài	3,8	4,04	4,51
	Lớp da giữa	3,22	3,35	3,50
	Lớp da trong	3,91	4,5	5,02
	Trung bình	3,63	3,97	4,34

Như có thể thấy từ Bảng 9 và Fig. 3, bằng cách tẩy bằng MSA ở độ pH cao hơn 4, độ đồng đều của sự phân bố Cr trong da sống không giảm đi. Ngược lại, trong khi thuộc da bằng Cr, khi lượng Chromosal B được giảm từ 5,0% trọng lượng (tẩy thông thường, 1#) đến 4,5% trọng lượng (MSA, độ pH cao hơn 4, 3#), hàm lượng Cr và sự phân bố trong da xanh ẩm còn tốt hơn. Điều này chứng minh rằng việc sử dụng MSA có thể làm giảm lượng tác nhân thuộc da Cr, nhưng tăng sự hấp thu Cr và do đó đạt được kết quả thuộc da tốt hơn.

Sau khi thuộc lại da bằng Cr, hàm lượng Cr trong da xanh ẩm được tẩy bằng MSA (2# và 3#) cao hơn hàm lượng Cr trong da xanh ẩm được tẩy bằng quy trình thông thường (1#).

Nói tóm lại, quy trình tẩy bằng MSA có thể làm tăng sự hấp thu Cr (III) trong kỹ thuật thuộc da bằng crom và làm giảm hàm lượng Cr (III) trong dịch thải của quá trình thuộc da, ngoài ra, quy trình này còn tạo ra da được thuộc đồng đều. Hơn nữa, các hiệu suất bề mặt, các tính chất cơ học và các đặc điểm cảm quan của da thuộc là tốt hơn các hiệu suất bề mặt, các tính chất cơ học và các đặc điểm cảm quan thu được từ các quy trình thông thường.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất da thuộc, bao gồm bước tẩy da sống hoặc biểu bì đã ngâm với dung dịch tẩy chứa 1-2,5% axit metansulfonic (MSA), trong đó dung dịch tẩy có giá trị pH cuối sau khi bổ sung MSA và trước khi bổ sung tác nhân thuộc da Cr(III), trong đó giá trị pH cuối là cao hơn 4 và lên đến 6;
thuộc da sống hoặc biểu bì đã tẩy bằng tác nhân thuộc da Cr(III),
trong đó khi thuộc da bằng Crom dùng tác nhân thuộc da Cr(III), da thuộc có hàm lượng Cr tăng và/hoặc giảm hàm lượng Cr trong nước thải so với Crom thuộc da sống hoặc biểu bì đã ngâm vôi thu được bằng cách tẩy ở độ pH nhỏ hơn 4.
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó giá trị pH cuối là cao hơn 4 và lên đến 5,5.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó không có axit hữu cơ hoặc vô cơ khác, hoặc các muối của chúng trong dung dịch tẩy.
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch tẩy không chứa axit sulfuric, axit clohydric, axit boric, axit carbonic, axit phosphoric, axit monocarboxylic hoặc axit dicarboxylic, axit formic, axit axetic, axit lactic, axit formic, axit propionic, axit oxalic, axit malonic, axit succinic, axit glutaric, axit adipic, axit tartaric, axit lactic, axit phthalic, axit terephthalic, axit maleic hoặc axit fumaric, hoặc các muối của chúng.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó không sử dụng axit formic hoặc các muối của nó trong dung dịch tẩy.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước tẩy cải thiện độ đồng đều của sự phân bố Cr trong da sống hoặc biểu bì trong khi thuộc da bằng Cr.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước tẩy làm tăng cường sự cố định Cr trong da đã thuộc bằng Cr.
8. Quy trình theo điểm 1, quy trình này còn bao gồm bước cải thiện sức bền cơ của da thu được bằng MSA.
9. Dung dịch tẩy da có giá trị pH cuối cao hơn 4 và lên đến 6, bao gồm 1-2,5% MSA, trong đó dung dịch tẩy thích hợp để dùng cho quy trình thuộc da.

Fig. 1

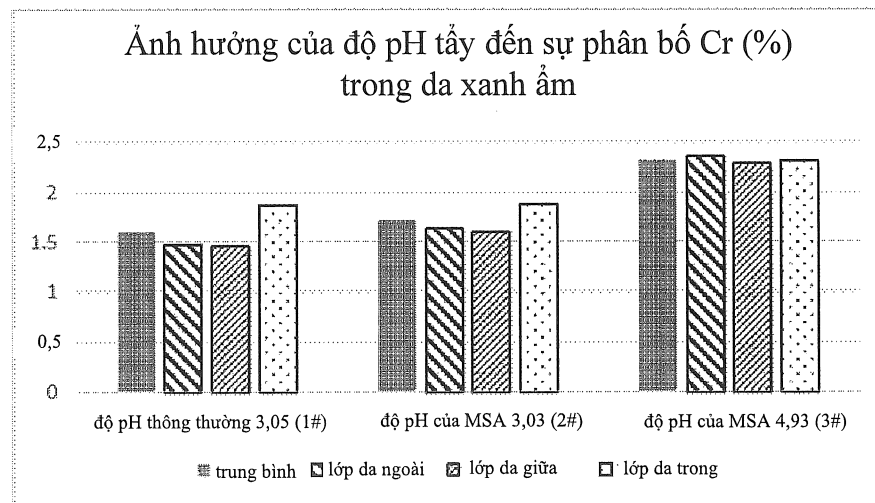


Fig. 2

Ảnh SEM của lớp da ngoài của da mồi (phóng to 300 lần, phía trên) và đoạn cắt (lần lượt phóng to 1000 lần, 5000 lần, phía dưới)

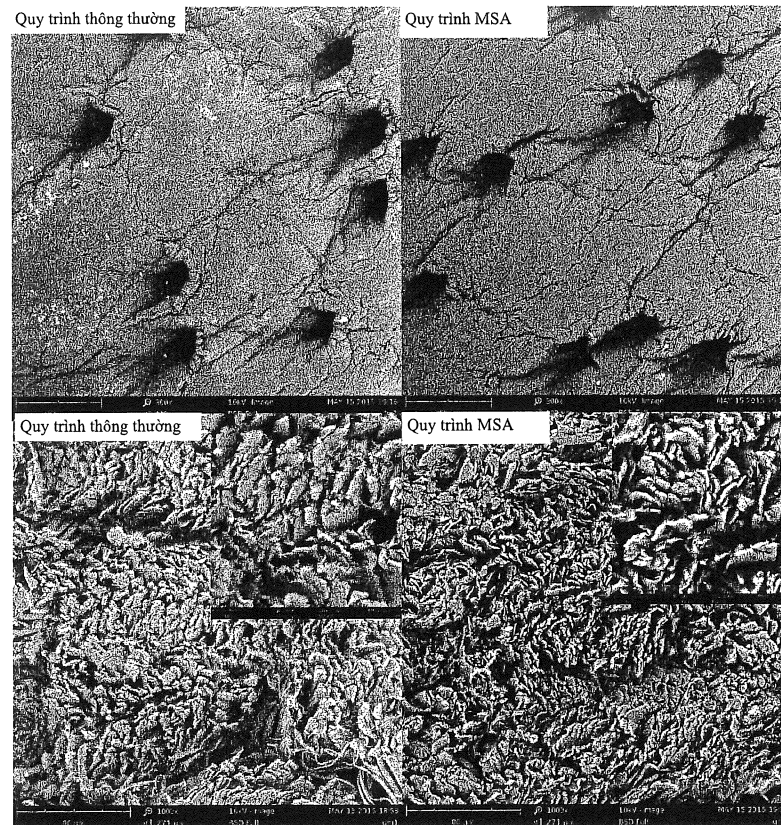


Fig. 3

