

THAY THỂ CRÔM BẰNG CHẤT THUỘC THẢO MỘC TRONG SẢN XUẤT DA MỀM

THS VŨ NGỌC GIANG
KS NGUYỄN HỮU CƯỜNG

Viện Nghiên cứu Da - Giấy
Bộ Công thương

Công nghệ thuộc da đã và đang có nhiều thay đổi do áp lực môi trường. Công nghệ thuộc da phi crôm dùng chất thuộc thảo mộc tuy có nhiều ưu điểm nhưng cũng chưa đáp ứng được tất cả nhu cầu về các loại da trên thị trường. Thuộc da dùng chất thuộc thảo mộc theo công nghệ cũ là sử dụng bể thuộc, thời gian thuộc lâu, da thành phẩm cứng.

Nguyên tắc của thuộc da bằng chất thuộc thảo mộc là: các điều kiện của da trần và dung dịch chất thuộc (thảo mộc) phải phù hợp để chất thuộc có thể xâm nhập vào không gian giữa các sợi với mức độ hợp lý một cách dễ dàng trong toàn bộ chiều dày của da trần. Sau khi xâm nhập, chất thuộc sẽ dần dần kết hợp với collagen. Mặc dù sự kết hợp này diễn ra chủ yếu sau khi các chất thuộc đã xâm nhập vào da, nhưng cả hai quá trình xâm nhập và kết hợp được tiến hành cùng một lúc. Điều kiện phù hợp ở các giai đoạn khác nhau của quá trình thuộc sẽ tạo cho sự xâm nhập cần thiết vào da trần và hiệu ứng kết hợp của chất thuộc thảo mộc.

Công nghệ sản xuất da thuộc thảo mộc mới sử dụng thùng quay da thay cho phương pháp thuộc bể kiểu cũ. Theo phương pháp thuộc nhanh mới này, tanin trong thùng quay nhờ tác động cơ học sẽ xuyên vào da nhanh hơn; ma sát xuất hiện làm da nóng lên và giảm độ nhớt, vì thế trong thùng quay có thể dùng nồng độ tanin cao.

Từ khóa: thuộc thảo mộc, da mềm, thuộc nhanh.

REPLACEMENT OF CHROME BY VEGETABLE TANNIN IN THE SOFT LEATHER PRODUCTION

Summary

Manufacturing processes of leather have been undergoing a lot of changes due to environmental pressures. The chrome-free tanning processes using vegetable do not meet the needs of all kinds of leather on the market. In older tanning processes, the time is long; the leather is hard.

Principles of vegetable tanning: The condition of hides and tanning liquid must be suitable for tans to be able to penetrate easily into the spaces between the fibres with a reasonable degree throughout the entire thickness of the hides. Having entered the hides, the tans combine gradually with collagen. Although this combination takes place mainly after the tans have entered the hide, both of penetrating and combining processes happen simultaneously. Suitable choice of conditions at different stages of the tanning process will give the necessary penetration and vegetable tan combining effects.

The new vegetable tanning technology uses drum instead of the pit in old methods. Fast tanning process is conducted in the drums, in which vegetable tannin will penetrate into the hide faster by mechanical action. The friction heats up the hide appearance and reduces viscosity. Therefore, the solution with high vegetable tannin concentration can be used in the drums.

These principles are put into use in the typical vegetable tanning processes which are displayed in the research content.

Key words: vegetable tanning, soft leather, fast tanning

Mở đầu

Ở Việt Nam, cũng như nhiều nước trên thế giới, công nghệ thuộc da sử dụng chất thuộc crôm là chủ yếu (có thể nói gần 100% số cơ sở thuộc da ở Việt Nam dùng chất thuộc là crôm). Da thuộc crôm có nhiều ưu điểm: da mềm, dẻo, thời gian thuộc ngắn, giá thành hạ so với phương pháp sử dụng các chất thuộc khác. Tuy nhiên, da thuộc crôm lại chứa kim loại crôm, không hợp vệ sinh khi tiếp xúc trực tiếp với da người (nhất là trẻ em hay người có làn da nhạy cảm), nước thải có chứa hàm lượng crôm cao, gây ô nhiễm

nguồn nước và đất đai.

Da thuộc tanin thảo mộc rất được ưa chuộng trên thị trường thế giới nhờ các tính chất ưu việt của nó về chất lượng và hình thức. Hơn nữa, so với các công nghệ thuộc khác, công nghệ thuộc da thảo mộc ít ảnh hưởng đến môi trường. Da thuộc tanin thảo mộc thường theo phương pháp thuộc bề truyền thống, với 2 cách: chu trình kín và ngược chiều. Trong sản xuất công nghiệp, phần lớn áp dụng cách thuộc ngược chiều. Da trần được đưa vào bể có nồng độ tanin thấp, sau đó được chuyển qua bể có nồng độ tanin cao hơn; đây các bể, trong đó tiến hành quá trình ngược chiều thường gồm 6 đến 14 bể. Bể đầu có nồng độ khoảng 7^oE, tăng dần đến bể cuối khoảng 30^oE. Độ đậm đặc là thước đo nồng độ tanin, tất nhiên cũng còn phụ thuộc vào loại tanin hòa tan. Tuy nhiên, theo công nghệ cũ (thuộc bề) phải tốn diện tích xây dựng bể; mặt khác, thời gian thuộc rất lâu (tới 2 tháng); sản phẩm da thuộc cứng nên chỉ dùng làm đế giày, dây lưng, da công nghiệp khác mà không dùng làm mũ giày được. Công nghệ thuộc da mềm bằng thảo mộc ở Việt Nam chưa được nghiên cứu bài bản nên chất lượng da thuộc còn kém so với các nước trong khu vực và trên thế giới.

Trong khuôn khổ nhiệm vụ hợp tác quốc tế về khoa học và công nghệ theo nghị định thư: “Hợp tác nghiên cứu xử lý nước thải và áp dụng công nghệ sạch vào ngành công nghiệp thuộc da” (mã số 02/2009/HĐ-ĐTNDT), Viện Nghiên cứu Da - Giấy (Bộ Công thương) đã cùng Viện Nghiên cứu Da trung ương Ấn Độ tiến hành nội dung “Nghiên cứu công nghệ thuộc da mềm bằng chất thuộc thảo mộc”. Chuyên gia của 2 Viện đã cùng nhau nghiên cứu và sau 2 năm đã xây dựng thành công quy trình công nghệ thuộc da mềm bằng thảo mộc.

Thiết bị, vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Thiết bị sử dụng

Các thiết bị hiện có tại xưởng thực nghiệm của Viện Nghiên cứu Da - Giấy như: thùng quay gỗ, thùng quay inox, các máy nạo thịt, bào da, ép nước, làm mềm, đánh nhám, đánh bóng; các hệ thống phơi, sấy, sơn da, in da. Tuy nhiên, loại da này còn cần thêm một số thiết bị khác như máy lãn da thảo mộc để cho da chắc, đàn hồi, trơn, bóng.

Nguyên liệu và hoá chất sử dụng

Nguyên liệu là da bò mới lột mổ hoặc da được

bảo quản bằng các phương pháp bảo quản.

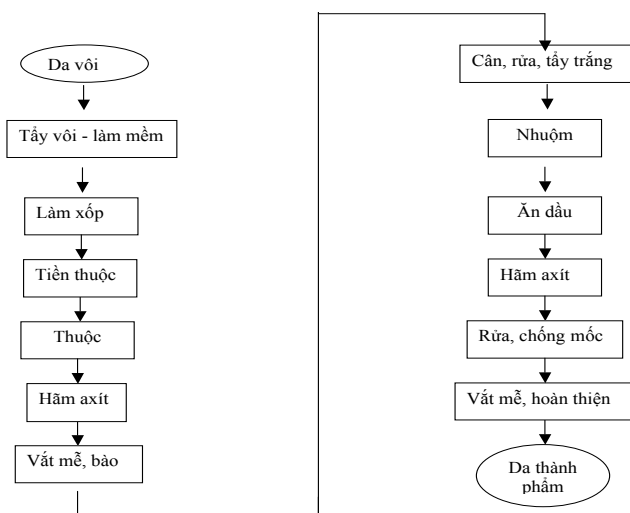
Hoá chất sử dụng là của các hãng sản xuất hoá chất cho ngành thuộc da đang có mặt tại thị trường Việt Nam như: Clariant, Stahl, Piecolor, Basf, ATC... Các hãng này rất có uy tín trên thế giới, đảm bảo các sản phẩm không tồn dư các chất độc hại hiện bị cấm trên thị trường.

Phương pháp nghiên cứu

Phân tích mẫu của nước ngoài để xây dựng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm. Kết hợp nghiên cứu lý thuyết và thực hành, đánh giá kết quả qua từng thí nghiệm, hiệu chỉnh các thông số kỹ thuật trong quá trình thực hiện nhằm tìm ra quy trình công nghệ tối ưu.

Kết quả và thảo luận

Trên cơ sở phân tích, đánh giá các mẫu da thành phẩm của nước ngoài, kết hợp với tài liệu chuyên ngành và các kết quả nghiên cứu trước đó có liên quan, nhóm nghiên cứu đã xây dựng được quy trình công nghệ sản xuất da thuộc mềm bằng thảo mộc. Sơ đồ công nghệ thuộc da thảo mộc của đề tài gồm các bước như sau:



Công đoạn tẩy vôi - làm mềm

Đây là khâu thí nghiệm hóa - lý đầu tiên. Bản chất của tẩy vôi - làm mềm là điều chỉnh độ pH da cho phù hợp để chế phẩm enzyme proteaza hoạt động loại bỏ sợi elastin. Quy trình công nghệ tẩy vôi - làm mềm với các công đoạn và hóa chất sử dụng được mô tả trong bảng 1.

Bảng 1: quy trình công đoạn tẩy vôi - làm mềm

Tỷ lệ (%)	Hoá chất	Thời gian (phút)	Nhiệt độ (°C)	pH	Ghi chú
200	Nước	10	28		2 lần chất
50	Nước				
1,0	(NH ₄) ₂ SO ₄	15	35		
0,3	Metabisulfite	15	35		
1,0	(NH ₄) ₂ SO ₄	30		8-8,5	Kiểm tra thiết diện bằng phenolphthalein
0,5	Bermanol 5BN	Y	37	8-8,5	Kiểm tra, chất rửa

Công đoạn thuộc tanin thảo mộc

Đối với da thuộc thảo mộc, điều quan trọng trong công đoạn thuộc là phải giúp cho tanin thảo mộc xuyên nhanh vào da và sau đó kết hợp hoàn toàn. Sau khi nghiên cứu thấy rằng, cần axit hóa tốt để pH thiết diện da đồng đều ở trị số thích hợp là 4,0-4,5. Muốn vậy, cần kéo dài thời gian axit hóa qua đêm, lượng mimosa nên đưa vào từ từ để nó dễ xuyên vào da, tổng lượng dùng khoảng 25% so với khối lượng da trần. Quy trình thuộc da trần sau làm mềm được mô tả trong bảng 2.

Bảng 2: quy trình công đoạn thuộc

Công đoạn	Tỷ lệ (%)	Hoá chất	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)	pH	Ghi chú
Axit hoá	50	Nước				
	6	Muối NaCl	20	15	4,2-4,5	Bé = 6,5
	0,5	HCOOH (1:10)		30		BCG xanh
	0,5	H ₂ SO ₄ (1:10)		180		Ngâm qua đêm
Thuộc tanin	10	Mimosa ME/OP		60		
	10	Mimosa ME/OP		60		
	10	Mimosa ME/OP		60		Kiểm tra xuyên
Hãm axit	20 X	Nước HCOOH (1:10)		30		Để qua đêm, vớt da ủ đồng 1-2 ngày

Da thuộc theo quy trình này vẫn chưa xuyên hết thiết diện da dù dung dịch thuộc vẫn còn đậm đặc.

Thuộc da cơ bản là một quá trình hai giai đoạn, mặc dù hai giai đoạn không hoàn toàn tách biệt mà trong thực tế, chúng xảy ra đồng thời. Giai đoạn đầu tiên bao gồm sự khuếch tán của các tanin vào da trần trong không gian hoặc mao mạch giữa các sợi và các bó sợi, vào tận khoảng trống giữa các sợi. Giai đoạn thứ hai là sự kết hợp tiếp theo của tanin thực vật với collagen, protein. Do đó, đầu tiên cần thiết phải xem xét các yếu tố ảnh hưởng đến sự

khuếch tán của tanin vào da trần. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự khuếch tán là: nồng độ chất thuộc thảo mộc, thời gian, nhiệt độ, tính axit, sự có mặt của muối trung tính, kích thước chất thuộc thảo mộc, tác động cơ học.

Với sự tăng lên của nồng độ chất thuộc thảo mộc, xu hướng chất thuộc thảo mộc xâm nhập vào da trần tăng lên. Nếu nồng độ chất thuộc thảo mộc tăng quá mức sẽ gây ra xơ cứng da, có thể hạn chế sự xâm nhập của chất thuộc thảo mộc. Vì vậy, không thể luôn tăng tỷ lệ xâm nhập bằng cách đặt tẩm da trần trong dung dịch chất thuộc thảo mộc đậm đặc. Tuy nhiên, nếu sau khi thuộc một phần trong dung dịch loãng, chuyển sang dung dịch đậm đặc hơn, sự xâm nhập của tanin sẽ được tăng tốc.

Tăng nhiệt độ sẽ làm tăng tỷ lệ khuếch tán của chất thuộc thảo mộc vào da trần. Điều này một phần là do thực tế độ nhớt của chất thuộc thảo mộc giảm theo sự gia tăng của nhiệt độ. Ngoài ra, sự di chuyển của các hạt tanin tăng lên theo sự gia tăng của nhiệt độ.

Axit là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến sự khuếch tán của chất thuộc thảo mộc vào da trần. Độ pH của dung dịch và da trần ảnh hưởng đến sự khuếch tán theo nhiều cách khác nhau. Trước hết, tăng tính axit sẽ làm tăng xu hướng trương nở của các sợi da, không gian giữa các sợi sẽ giảm và nhỏ hơn, làm chất thuộc thảo mộc khó xâm nhập vào. Thứ hai, với sự sụt giảm nồng độ axit, đặc biệt là khi pH dưới 3,5, xu hướng tanin kết hợp với collagen gia tăng đáng kể. Do đó, trong phạm vi pH thấp, sự khuếch tán hoặc sự xâm nhập của chất thuộc thảo mộc vào da trần sẽ chậm vì sự kết hợp diễn ra giữa tanin và các sợi collagen.

Loại axit trong dung dịch chất thuộc thảo mộc cũng rất quan trọng. Sử dụng một lượng lớn hơn các axit hữu cơ yếu (như axit formic hoặc axit lactic) sẽ tốt hơn so với khi sử dụng axit vô cơ, bởi vì các axit yếu hiện diện trong dung dịch chất thuộc thảo mộc sẽ tạo môi trường có độ pH phù hợp cho sự khuếch tán của tanin vào da trần.

Sự hiện diện của muối trung tính có xu hướng làm giảm sự trương nở của sợi collagen trong dung dịch chất thuộc thảo mộc, loại và lượng muối trong dung dịch chất thuộc thảo mộc làm giảm mức độ trương nở. Do đó, muối trung tính sẽ giúp tăng tỷ lệ thâm nhập, vì giảm trương nở sẽ mở rộng không gian giữa các bó sợi và sợi collagen.

Tỷ lệ khuếch tán của các hạt trong dung dịch chất thuộc thảo mộc bị ảnh hưởng bởi kích thước của các khoảng không gian giữa các sợi, nó cũng bị ảnh hưởng bởi kích thước của các hạt tanin. Tanin thực vật là hỗn hợp phức tạp của các hợp chất hữu cơ được trùng hợp với mức độ khác nhau và vì thế chứa các hạt có kích thước khác nhau. Do đó, tanin với kích thước hạt nhỏ sẽ khuếch tán vào da trần nhanh hơn. Một số phương pháp xử lý hóa học, ví dụ bisulphiting làm tăng độ tan của một số tanin và làm tăng tỷ lệ xâm nhập chất thuộc thảo mộc.

Tác động cơ học làm tăng tỷ lệ xâm nhập chất thuộc thảo mộc, bởi vì tác động quay phu lông gây ra chuyển động vật lý của chất lỏng giữa các sợi và có hiệu quả trong việc thực hiện di chuyển dung dịch chất thuộc thảo mộc giữa các lớp bên trong của da. Đây không phải là một quá trình khuếch tán nhưng trong thực tế đưa lại hiệu quả giống nhau.

Tóm lại, các nguyên tắc của thuộc da sử dụng chất thuộc thảo mộc là: điều kiện của da trần và dung dịch chất thuộc phải phù hợp để chất thuộc có thể xâm nhập vào không gian giữa các sợi với mức độ hợp lý một cách dễ dàng trong toàn bộ chiều dày của da trần. Sau khi chất thuộc xâm nhập sẽ dần dần kết hợp với collagen. Mặc dù sự kết hợp này diễn ra chủ yếu sau khi các chất thuộc thảo mộc đã xâm nhập vào da, nhưng cả hai quá trình xâm nhập và kết hợp được tiến hành cùng một lúc. Điều kiện phù hợp ở các giai đoạn khác nhau của quá trình thuộc sẽ tạo cho sự xâm nhập cần thiết vào da trần và hiệu ứng kết hợp của chất thuộc thảo mộc.

Từ nhận định trên, cần điều chỉnh các thông số kỹ thuật như sau (xem bảng 3).

Bảng 3: quy trình công đoạn thuộc sau điều chỉnh

Công đoạn	Tỷ lệ (%)	Hoá chất	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)	pH	Ghi chú
Axít hoá	50	Nước	20			
	6	Muối NaCl		15	4,2-4,5	Bé = 6,5
	0,5	HCOOH (1:10)		30		
	0,5	H ₂ SO ₄ (1:10)		180		BCG xanh Ngâm qua đêm
Thuộc tanin	5,0	Mimosa WS	20	30		
	10,0	Mimosa ME/OP		60		
	0,5	Dầu cá sulphit				
	10	Mimosa ME/OP		60		
	5,0	Mimosa ME/OP		60	3,4-3,6	Kiểm tra xuyên
Hãm axít	20 X	Nước HCOOH (1:10)	25	30		Để qua đêm, vớt da ủ đông 1-2 ngày

Nhờ có tác động cơ học và sử dụng định lượng hợp lý, chất thuộc thảo mộc sẽ xuyên vào và kết hợp với da nhanh hơn và tốt hơn, giảm thời gian thuộc.

Phu lông thuộc có tốc độ nhỏ (4-6 vòng/phút). Dung dịch thuộc được tăng dần nồng độ lên 80-100°E. Thời gian thuộc kéo dài 30-35 giờ.

Công đoạn thuộc lại

Da được sản xuất theo quy trình thuộc nêu trên được đưa vào nghiên cứu cho khâu hoàn thành. Da được bào ở khoảng 1,6 mm. Nước và hoá chất được tính theo khối lượng da bào.

Các hoá chất được lựa chọn chủ yếu là mimosa, các chất dầu lựa chọn là dầu có khả năng chống thấm nước cao.

Quy trình thuộc lại cho da mũ giấy như sau (xem bảng 4).

Bảng 4: quy trình công nghệ thuộc lại áp dụng cho da mũ giấy mềm

Công đoạn	Tỷ lệ (%)	Hoá chất	°C	Thời gian (phút)	pH	Ghi chú
Rửa, tẩy trắng	150 0,2	Nước Oxalic	20	20		Chắt
Trung hoà	150 0,5 1,5 0,3	Nước Sodium formiat Neutratran BS NaHCO ₃	25	20 20 30	4,0-4,5 4,0-4,5	Kiểm tra pH của da, dung dịch; chắt
Rửa	200	Nước	40	10		Chắt
Thuộc lại	100 2,0 3,0 1,5	Nước Mimosa WS Mimosa FS Phẩm	40	20 30		Kiểm tra, cắt xuyên, chắt
Ấn dầu	100 5,0 1,4 1,0	Nước Dầu sulphat Dầu cá sulphit Dầu sống	50	15 60		
Nhuộm mặt Hãm Chống mốc	1 0,5 0,5 0,1	HCOOH (1:10) Phẩm HCOOH (1:10) Fungicide 7F		30 20 30	3,8-4,0 3,5-3,8	Chắt, vớt da ủ đông 1-2 ngày

Da thuộc lại theo quy trình công nghệ này có chất lượng đạt yêu cầu để ra: mặt da chặt, mềm, màu tươi, xuyên đều thiết diện da.

Công nghệ hoàn thành khô da mũ giấy thuộc thảo mộc

Công nghệ sấy: do da thuộc tanin thảo mộc có nhiệt độ co (Ts) thấp, nhưng yêu cầu da thành phẩm vẫn phải đàn hồi, chắc, dẻo, nên sử dụng phương pháp sấy chân không với nhiệt độ 60°C. Thời gian

sấy được thí nghiệm theo ba phương án là 1, 2 và 3 phút. Kết quả cho thấy, phương án 3 (3 phút) cho da chắc dẻo. Sau khi sấy, da được chất đồng cho điều hòa độ ẩm, căng phơi ở nhiệt độ 40°C, độ ẩm 65%.

Công nghệ trau chuốt aniline: đối với da thảo mộc, để mặt da đẹp, cần trau chuốt aniline hoặc sáp, dầu sẽ làm nổi ưu điểm của mặt da. Quy trình trau trốt aniline cho da mũ giấy thảo mộc được giới thiệu trong bảng 5.

Bảng 5: quy trình công nghệ trau chuốt aniline da mũ giấy thuộc thảo mộc

Hoá chất	DD1	DD2	DD3
Ru 3989	100	50	
Pt 0415	100		
Ra 2393		150	
LD 59XX	30	50	50
BI 372	70	50	
Nước	500	300	300
LS 18212			150

Phương pháp tiến hành: 1) Phun đậm DD1 x 1 lần, phơi chỗ thoáng 4-6 giờ, đánh bóng; 2) Phun DD2 x 1-2 lần; 3) Phun DD3 x 1 lần, in lắc bóng 120 kgF, 80°C, 1,5 s. Da thành phẩm có màu tươi, chắc, dẻo.

Do tác động chuyển động cơ học của phu lông, cấu trúc da mở nhiều, làm da mềm, kém đàn hơn da thuộc bề. Da sau thuộc tanin tự nhiên cần phải xử lý bằng thiết bị máy đánh bóng để cho da chắc, đàn, trơn, bóng. Trên cơ sở phân tích mẫu máy đánh bóng da của nước ngoài, qua nghiên cứu tài liệu, ứng dụng các kết quả nghiên cứu của đồng nghiệp, các chuyên gia của Viện Nghiên cứu Da - Giấy đã thiết kế và chế tạo thành công máy đánh bóng da thuộc thảo mộc.

Kết luận

Trên cơ sở phân tích mẫu da thuộc nhanh thảo mộc và qua nghiên cứu tài liệu, ứng dụng các kết quả nghiên cứu của đồng nghiệp, nhóm thực hiện đề tài đã tiến hành các thí nghiệm, hiệu chỉnh thông số kỹ thuật. Từ đó đã:

- Nghiên cứu thiết kế và chế tạo thành công máy đánh bóng da.

- Xây dựng được công nghệ thuộc nhanh thảo mộc và hoàn thiện da mũ giấy. Các sản phẩm này có

chất lượng tương đương sản phẩm của nước ngoài.

- Công nghệ thuộc nhanh rút ngắn được thời gian thuộc. Thời gian thuộc da thảo mộc trước đây kéo dài tới 2 tháng. Phương pháp thuộc nhanh này đã nâng cấp chất lượng da thành phẩm tương đương da thuộc của nước ngoài, đồng thời đã rút ngắn được thời gian thuộc đối với da mũ giấy còn 20-24 giờ. Các sản phẩm giấy dép được làm hoàn toàn từ da thuộc thảo mộc theo công nghệ và thiết bị của đề tài có giá trị hơn hẳn các sản phẩm làm từ loại da thuộc thông thường và được thị trường ưa chuộng. Kết quả nghiên cứu đã đánh dấu bước tiến mới trong công nghệ thuộc da với sự hợp tác quốc tế, tạo ra mặt hàng mới có giá trị kinh tế cao, hợp thời trang và thân thiện môi trường, đóng góp thiết thực cho sự phát triển bền vững của ngành công nghiệp da giấy ■

Tài liệu tham khảo

1. Zhang Xiaolei, *Ecological Technology of Leather Manufacture*, LFIRI, China (2010), 10.
2. UNEP IE/PAC, *Environmental Management Element for the Industry*, UNEP IE/PAC-UNIDO, Tanneries and Environment - A Technical Guide to Reducing the Environment Impact of Tannery Operations, p. 39 - 42, 5th. edition, 2nd. Printing, Paris, France (2009).
3. Zhang Xiaolei, *Clean Technology and Theory of Leather Manufacture*, LFIRI, China (2008), 12.
4. White T., *The Chemistry and Technology of Leather*, Robert E. Kreiger Publishing Co. Malabar, Florida (2008) 2, 98.
5. Bickley J.C., *Vegetable Tannage*, Extract Producers Federation, Zurich (2007), p.11/2.
6. Wilson J.A., *Modern Practice in Leather Manufacture*, Reinhold Publishing Co. N.Y. (2007), p.284.
7. N.J. Cutting, *The Development and Application of Speciality Wattle Extracts*, Wattle industry Centre, P.O. Box 2631, Pietermaritzburg 3 200, South Africa (2006), 2.
8. Roux D.J., *Wattle Tannin and Mimisa Extract*, Leather Industries Research Institute, Grahamstown (2005), 2.
9. Vanni Et. Al., *European Patent Appl.128,702 A1* (2004).
10. I.P. Xtrakhov, *Khimiia i tekhnologiiia kozji i mekha*, Liôgrômbutrizdat, Matxcova (1985).