(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 932389 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 932389

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C14C 1/08
C14C 11/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.09.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.05.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.07.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **25.09.1992 PCT/GB1992/001769**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.09.1991 GB 9120652

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Albright & Wilson Limited,** 210-222 Hagley Road West Oldbury, Warley, West Midlands, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Matthews, Nigel Steven,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
2 • **Lloyd, Graham Robert,** United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Fosfoniumyhdisteiden käyttö nahan valmistuksessa
Användning av fosfoniumföreningar vid framställning av läder

Fosfoniumyhdisteiden käyttö nahan valmistuksessa

Tämä keksintö koskee hydroksialkyylifosfiiniyhdisteiden käyttöä nahan valmistuksessa.

Eläinten nahat, jotka ovat pääasiassa proteiinia, ovat mikro-organismien suorittamalle hajotukselle ja autolyysille alttiina. Lisääntynyt mekaaninen, kemiallinen ja biologinen stabiilisuus nahkaprosesseilla verrattuna tuoreisiin nahkoihin tai vuotiin on pääasiassa tulosta parkitsemisoperaatiosta yhdistelmänä erilaisten viimeistelymenetelmien kanssa, jotka tekevät nahan ostajalle hyväksyttäväksi. Parkitsemismenetelmät jaetaan tavallisesti erilliseen esiparkitukseen, parkitukseen ja viimeistelytoimenpiteisiin. Liittyvän kemian monimutkaisuudesta johtuen alustat, jotka ovat käsittelyn kohteita näissä vastaavissa olosuhteissa, vaihtelevat huomattavasti kemialliselta koostumukseltaan ja mekaaniselta stabiilisuudelta. Esimerkiksi vettä voi olla tuoreessa vuodassa jopa 80 %, kovetetussa vuodassa se alenee noin 40 %:iin ja valmiissa mahassa sitä on jäljellä määrä noin 10 - 15 %. Siten yksittäisten vaiheiden reagenssien valinta on vaikeaa, on esimerkiksi tehty paljon työtä synteettisten parkitsemisaineiden kehittämiseksi tavanomaisen kromin tai kasvisparkkiaineiden korvaamiseksi, mutta välttämättä pitkälle empiiriseltä pohjalta, koska niiden vaikutusmekanismit tunnetaan huonosti.

Yritykset selittää asiaan kuuluvat vuorovaikutukset on herättänyt sellaiset erilaiset ilmiöt, kuten elektronivalenssi tai suolanmuodostus ja fysikaalinen adsorptio. Yleensä on toivottavaa aikaansaada kyseessä olevassa alustassa kemiallista verkkouitumista ja sen vuoksi polymeroitumista, antaen siten hydrotermistä stabiilisuutta kutistumisen suhteen, mikä esimerkiksi on välttämätöntä valmiissa tuotteessa ja estämään alustan vaurioitumisen niiden parkitusmenetelmän vaiheiden aikana, jotka vaativat

käsittelyä vedellä, ja niille lisättyjen väliaineiden paremman kiinnityksen, mitä vaaditaan esimerkiksi parkitsemisen jälkeisissä viimeistelyoperaatioissa.

Normaalisti tuoreet nahat ja vuodat suolataan tai liotetaan suolaliuoksessa niiden säilömiseksi varastointiajankohtana ennen parkitsemista, vaikka jotkin parkitsijat operoivat suoraan tuoreilla nahoilla.

Tyypillisesti nahat puhdistetaan ja kaavitaan ulkoisen aineksen poistamiseksi ja rasvanopoistokäsitellään sitten käyttämällä joko liuotinta, kuten parafiinia, tai edullisesti turvallisuus- ja ympäristönäkökohtien kannalta kuumentamalla vesipohjaisessa rasvanpoistoliuoksessa. Viimeksi mainittu sisältää tyypillisesti suolaliuosta, mutta nahkojen kuumentamisella suolaliuoksessa on taipumus aiheuttaa kutistumista. Tämän ongelman välttämiseksi rasvanpoistoliuokseen lisätään tavallisesti kutistuma-ainetta, kuten glutaraldehydiä.

Tärkeimpiin operaatioihin, jotka käsittävät itse parkitsemisvaiheen, liittyy nahkojen saattaminen kontaktiin erilaisten parkitsemisaineiden, esimerkiksi kasvisperäisten parkitsemisaineiden kanssa, jotka perustuvat oleellisesti parkitsemisaineeseen, mineraaliparkitsemisaineiden, kuten kromisuolojen tai molybdeenisuolojen, erilaisten synteettisten orgaanisten parkitsemisaineiden ja edellä mainittujen parkitsemisaineiden yhdistelmien kanssa.

Parkitsemisen jälkeen on tavallista lisätä parkitulle nahalle viimeistelyainetta. Tämä on normaalisti kovettuvaa polymeeriä, esimerkiksi luonnollista polymeeriä, kuten kaseiinia tai synteettistä polymeeriä, kuten polyuretaania. Lopuksi viimeistelyaine kovetetaan verkkouttaja-ainetta lisäämällä. Kaseiiniviimeistelyaineet on tähän asti kovetettu lisäämällä tuotteita kuten formaldehydi.

Formaldehydi edustaa huomattavia ongelmia toksikologiselta ja ympäristönsuojelulliselta kannalta, minkä

voidaan ennustaa johtavan sen käytön rajoitukseen. Tähän mennessä ehdotetut formaldehydin korvikkeet ovat olleet oleellisesti kalliimpia ja yleensä tehottomampia. Sen vuoksi keksinnön eräänä tärkeänä kohteena on aikaansaada parkitsemisen jälkeisiin operaatioihin kuten viimeistelyaineiden kovetukseen ja erityisesti kaseiiniviimeistelyaineiden kovetukseen tehokas, ympäristön kannalta hyväksyttävä formaldehydin korvike.

Keksinnön edelleen eräänä kohteena on korvata glutaraldehydi kutistumisen estäjänä parkitsemista edeltävien operaatioiden kuten rasvanpoiston aikana.

Keksinnön eräänä kolmantena kohteena on tarjota vaihtoehtoja verkkoutusaineille, kuten atsiridiinille, joita on tähän asti käytetty synteettisten polymeeriviimeistelyaineiden kovettamiseksi nahalle.

On ehdotettu (esimerkiksi US-patenttijulkaisut 3 104 151, syyskuu 1963, ja 2 992 897, heinäkuu 1961) tetrakishydroksimetyylifosfoniumkloridin käyttöä fenolien ja kolmenarvoisen typen erilaisten orgaanisten yhdisteiden yhteydessä parkitsemisaineena. Näitä ehdotuksia ei kuitenkaan ole koskaan toteutettu, eikä hydroksialkyylifosfiiniyhdisteitä ole havaittu parkitsemisteollisuudessa kaupallisesti käyttökelpoisiksi.

Olemme nyt keksineet, että hydroksialkyylifosfiineja ja fosfoniumsuoloja voidaan käyttää kemiallisina verkkoutusaineina ja erityisesti korvaamassa glutaraldehydiä esiparkitsemisessa ja verkkoutusaineina nahalle parkitsemisen jälkeen lisätyissä viimeistelyaineissa.

Hydroksialkyylifosfoniumyhdisteitä on käytetty useita vuosia tulenkestävien tekstiilien tuotannossa. Ne ovat ympäristöllisesti hyväksyttäviä, hajoavat nopeasti, ja niillä on osoitettu olevan formaldehydiin verrattuna korkeammille eläimille ja kasveille vähäisempi toksisuus.

Keksintö

Tämä keksintö aikaansaa kaavan $[HORPR'nOm]_xX_y$ mukaisten hydroksifosfiiniyhdisteiden käytön, jossa R on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiiliatomia, ja R' voi olla sama tai erilainen ja on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiiliatomia, tai ryhmä -ROH, X on anioni siten, että yhdiste on veteen ainakin niukasti liukoinen, x on X:n valenssi, n on 2 tai 3; m on 0 tai 1 siten, että (n+m) on 2 tai 3 ja y on 0 tai 1 siten, että (n+y) on 2 tai 4; tai minkä tahansa edellä mainituista yhdisteistä ainakin niukasti vesiliukoista kondensaatiotuotetta, lisättäväksi nahoille, vuodille tai nahalle esiparkitus- tai viimeistelyoperaatioissa.

Erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti keksintömme aikaansaa menetelmän raakojen tai esikovetettujen nahkojen tai vuotien käsittelemiseksi ennen parkitusta, joka menetelmä käsittää mainittujen nahkojen tai vuotien saattamisen kontaktiin vesipohjaisen rasvanpoistoliuoksen kanssa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että mainittu liuos sisältää hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä, kuten edellä mainittiin.

Erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti keksintömme aikaansaa menetelmän parkitun nahan viimeistelemiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa sille lisätään, peräkkäin, kovettuvaa polymeeriviimeistelyainetta ja sen kovetusainetta, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että mainittu kovetusaine on hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä, kuten edellä mainittiin.

Edullisten suoritusmuotojen kuvaus

Fosfiiniyhdiste voi sisältää 2 tai useampia fosforiatomeja, mikäli fosfiiniyhdiste on liukoinen veteen konsentraatioon ainakin 0,5 g/l 25 °C:ssa. Tällaiset fosfiiniyhdisteet sisältävät ainakin 1 hydroksialkyyliryhmän, tavallisesti fosforiatomia kohden, ja edullisesti ainakin 2 hydroksialkyyliryhmää fosforiatomia kohden. Tällaisilla

hydroksialkyyliryhmillä on edullisesti kaava ROH, jossa R on edellä määritelty. Ryhmä tai ryhmät, jotka liittävät fosforiatomit yhteen, voivat olla kaavan -R-, -R-O-R- tai -R-NH-R tai -R-R"-R- mukaisia, joissa R on edellä määritelty ja R" on tähde, joka muodostuu kaksi vetyatomia poistamalla, liittyneenä typpeen, di- tai polyamidista tai di- tai polyamiinista, kuten urea, disyaaniamidi, tiourea tai guanidiini. Tällaiset yhdisteet, joissa on 2 tai useampia, esimerkiksi 3 hydroksialkyyliryhmää fosforiatomia kohden, voivat olla valmistettuja itsekondensaatiolla yhdisteistä, joissa on 3 tai 4 hydroksialkyyliryhmää kiinnittyneenä yhteen fosforiatomiin, esimerkiksi kaavan $[HORPRnOm]_y$ mukaisen, tai kaavan $R"H_2$ mukaisen yhdisteen, kuten urean kanssa. Kondensointi voidaan suorittaa kuumentamalla 40 - 120 °C:ssa.

Edullisesti fosfiiniyhdiste sisältää vain yhden fosforiatomin ja 3 tai 4 hydroksialkyyliryhmää, erityisesti hydroksimetyyliryhmiä. Tällaiset yhdisteet valmistetaan saattamalla fosfiinin reagoimaan aldehydin, tavallisesti formaldehydin tai ketonin kanssa mineraalihapon, tavallisesti suola-, rikki- tai fosforihapon läsnä ollessa. Osuuksista riippuen tuote voi olla trishydroksialkyylifosfiinia tai tetrakis(hydroksialkyyli)fosfoniumsuolaa; viimeksi mainitulla on kuitenkin taipumus muuttua ensiksi mainituksi vesipohjaisissa alkalisissa olosuhteissa, pienen määrän kanssa dimeeristä yhdistettä jossa on 2 fosforiatomia ja ROR-silta ja/tai fosfiinioksidia. Tavallisesti fosforiyhdisteen pH-arvo on 1 - 6 75-paino-% vesiliuoksessa.

Fosforiyhdisteet, joissa yksi tai usea ryhmistä R on alkyyliryhmiä, valmistetaan vastaavista alkyylisubstituoiduista fosfiineista reaktiolla aldehydin tai ketonin kanssa. Vaahtoamisen välttämiseksi pidämme parempana, että kaikissa läsnä olevissa alkyyli- tai alkenyyliryhmissä pitäisi olla alle 4 hiiliatomia. Sovellutuksissa, joissa

vaahtoaminen ei ole ongelma, voidaan kuitenkin keksintömme mukaisesti käyttää yhdisteitä, joissa 1 tai 2 alkyyli- tai alkenyyliryhmää molekyyliä kohden sisältää jopa 24 hiiliatomia.

Hydroksialkyylifosfiiniyhdiste on edullisesti tris-(hydroksimetyyli)fosfiinia tai prekursoria, tai edullisimmin tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsuolaa. Erityisen edullisia ovat tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, -kloridi, -bromidi ja -fosfaatti. X voi kuitenkin olla mikä tahansa yhteensopivaa anionia, kuten nutraatti, fluoridi, fosfonaatti, kuten asetodifosfonaatti, aminotris(metyleenifosfonaatti), etyleenidiamiinitetrakis(metyleenifosfonaatti) tai dietyleenitriamiinipentakis(metyleenifosfonaatti), kondensoitu fosfaatti, kuten pyrofosfaatti, metafosfaatti, tripolyforfaatti tai tetrafosfaatti, kloraatti, kloriitti, nitriitti, sulfiitti, fosfiitti, hypofosfiitti, jodidi, boraatti, metaboraatti, pyroboraatti, fluoboraatti tai karbonaatti tai orgaaninen, kuten formiaatti, asetaatti, bentsoaatti, sitraatti, tartraatti, laktaatti, propionaatti, butyraatti, etyleenidiamiinitetra-asetaatti, paratolueenisulfonaatti, bentseenisulfonaatti tai surfaktanttianioni, kuten alkyylibentseenisulfonaatti, alkyylisulfaatti tai alkyylieetterisulfaatti.

Tyypillisiä alustoja, joille edellä olevia yhdisteitä voidaan keksinnön mukaisesti lisätä, ovat mm. vuodat ja nahat, esimerkiksi sioista, lampaista, naudoista, vuohista, matelijoista, linnuista ja kaloista, joko raakoihin, tai erityisesti alustoihin, jotka on suolattu tai piklattu (esimerkiksi suolaliuoksessa). Mainittujen yhdisteiden lisääminen mainituille alustoille voi tapahtua ennen vesipohjaista rasvanpoistokäsittelyä tai sen yhteydessä ennen parkitsemismenetelmää.

Voidaan käyttää mitä tahansa parkitsemisainetta, mukaan lukien kasvisperäisiä parkitsemisaineita, kuten mimosaparkitsemisainetta, mineraaliparkitsemisaineita, ku-

ten kromiparkitsemisainetta, esimerkiksi käyttämällä 8 % kromijauhetta, joka sisältää 25 % Cr_2O_3:a, vähäkromista parkkiainetta, esimerkiksi käyttämällä 4 % kromijauhetta, joka sisältää 25 % Cr_2O_3:a, ja titaani/alumiini-kompleksiparkitsemisainetta, hartsiparkitsemisaineita, kuten melamiiniparkitsemisainetta ja yhdistelmäparkitsemisaineita, joissa kahta tai useampaa edellä olevista parkitsemisaineista lisätään yhdessä tai peräkkäisissä vaiheissa.

Keksinnön mukaiset alustat voivat käsittää, erityisen edullisessa suoritusmuodossa, parkittuja nahkoja tai vuotia, joihin on lisätty kovettuvia viimeistelyaineita, kuten kaseiinia, tai synteettisiä viimeistelyaineita, kuten fluorihiiltä tai polyuretaania.

Keksinnön eräässä edullisessa menetelmässä raakoja nahkoja tai vuotia, esimerkiksi lampaannahkoja tai erityisesti niitä kovetettuja nahkoja tai vuotia, jotka on alistettu alustaville käsittelyille nahkatehtaaseen vastaanoton jälkeen (tyypillisesti liotus, kalkitus, karvanpoisto, peittaus ja lopuksi piklaus tavanomaisten menettelytapojen mukaisesti) saatetaan kontaktiin rasvanpoistoliuoksen kanssa. Viimeksi mainittu on tyypillisesti suolaliuosta, joka sisältää 2 %:sta kylläisyyteen, esimerkiksi 3 - 10 %, tyypillisesti 5 - 9 paino-% natriumkloridia. Keksintömme mukaisesti rasvanpoistoliuos sisältää myös hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä, erityisesti tetrakishydroksimetyylifosfoniumsuolaa, esimerkiksi tetrakishydroksimetyylifosfoniumsulfaattia. Edullisesti mainittu hydroksialkyylifosfiiniyhdiste (esimerkiksi tetrakishydroksimetyylifosfoniumsulfaatti) on läsnä vesipohjaisessa liuoksessa, jonka konsentraatio on 0,2 - 20 paino-%, erityisesti 0,5 - 12 % ja erityisimmin 1 - 9 paino-%. Rasvanpoistoliuos voi sisältää myös lisäaineita, kuten detergenttejä ja kostutusaineita, erityisesti ionittomia detergenttejä, konsentraatiossa 1 - 10 %, esimerkiksi 6 paino-%.

Keksinnön mukaisen menetelmän suorituksessa on edullista pitää rasvanpoistoliuoksen pH-arvo mahdollisimman alhaisena (vaikka liian alhainen pH-arvo voi alentaa käsiteltyjen, rasvanpoistokäsiteltyjen vuotien tai nahkojen kutistumislämpötilaa) kuten pH-arvossa 1 - 9, erityisesti 3,5 - 8, erityisimmin 4,0 - 6,5, esimerkiksi 4,5.

Eräässä edullisimmassa keksinnön mukaisessa menetelmässä mainitun rasvanpoistoliuoksen pH-arvo säädetään esimerkiksi lisäämällä peräkkäiset erät alkalia, kuten liukoista alkalimetalli- tai maa-alkalimetallikarbonaattia tai -bikarbonaattia, esimerkiksi natriumbikarbonaattia, jonka konsentraatio on 1 - 10 %, esimerkiksi 1 - 2 paino-%.

Hydroksialkyylifosfiiniyhdiste voidaan sisällyttää aluksi vesipohjaiseen rasvanpoistoliuokseen. Eräässä edullisimmassa menetelmässä hydroksialkyylifosfiiniyhdiste, esimerkiksi tetrakishydroksimetyylifosfoniumsulfaatti, lisätään kuitenkin erillisenä komponenttina, sen jälkeen kun reaktiojärjestelmä, joka käsittää nahat tai vuodat ja loput lajit, jotka muodostavat tässä edellä kuvatun rasvanpoistoliuoksen, on säädetty pH-arvoon esimerkiksi 4 - 8, erityisesti 4 - 6,5, esimerkiksi 4,5. Tyypillisesti käytetään koko ajan jatkuvaa sekoitusta mainittujen nahkojen tai vuotien käsittelyn suorittamiseksi, ajanjakson esimerkiksi 1 - 2 tuntia, ja lämpötiloissa 10 - 40 °C, esimerkiksi 25 °C.

Edullisesti vältetään pitempiä käsittelyaikoja ja kohonneita lämpötiloja, koska nämä voivat johtaa nahkojen tai vuotien liikakäsittelyn, jonka seurauksena on valmiin parkitun tuotteen repäisylujuuden aleneminen. Tyypillisesti nahat tai vuodat pestään sitten lämpömässä vedessä, esimerkiksi 50 - 60 °C:ssa, kunnes jätevesi on rasvatonta.

Eräässä keksinnön mukaisessa edelleen edullisimmassa menetelmässä tehokas määrä hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä, erityisesti tetrakishydroksimetyylifosfiinisuo-

lan vesiliuosta, jonka konsentraatio on 1 - 10 %, esimerkiksi 2 - 7 %, erityisesti 2,5 %, lisätään esimerkiksi suihkuttamalla parkittuun, kuivattuun nahkaan, johon on lisätty kovettuvaa viimeistelyainetta (tekniikan tasolla tunnettuja tavanomaisia menetelmiä käyttämällä), erityisimmin niitä viimeistelyaineita, jotka sisältävät joko pigmentöityä tai pigmentitöntä kaseiinia, tai kovettuvaa hartsia, kuten polyuretaania. Sitten nahka kuivataan, esimerkiksi ympäristön lämpötilassa yön yli tai vaihtoehtoisesti korotetuissa lämpötiloissa (näiden ollessa ei-välttämättömiä menetelmän menestyksekkäälle toiminnalle) lyhyempiä ajanjaksoja, kuten 20 min ajan 60 °C:ssa.

On mahdollista, että keksinnön mukaisia hydroksialkyylifosfiineja voidaan vaihtoehtoisesti sisällyttää viimeistelyaineen formulaatioon ennen sen lisäämistä relevanttiin alustaan, niiden reaktiivisuus sulkee kuitenkin edellä olevan menetelmän pois joidenkin synteettisten viimeistelyaineiden yhteydessä.

Näin ollen tässä yhteydessä on keksinnön mukaisessa menetelmässä edullista lisätä hydroksialkyylifosfiiniyhdisteet alustan, esimerkiksi nahan pintaan jälkisuihkeen muodossa.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat sisältää hydroksialkyylifosfiiniyhdisteitä tai liuoksia liuotettuna tai emulgoituna vastaavasti nesteytettyjen liuottimien kanssa paineastioissa.

Lisäksi koostumukset voivat sisältää muita kemiallisia verkkoutusaineita tai tehostusaineita, emulgoimisaineita, pinta-aktiivisia aineita, kostutusaineita ja vaahdonestoaineita.

Hyödyllisyys

Keksinnön mukaisilla hydroksialkyyliyhdisteillä on arvoa, mm. esiparkitsemisaineina aikaansaamassa hydrotermistä stabiilisuutta ennen piklattujen lampaannahkojen vesipohjaista rasvanpoistoa, korvaten täten glutaraldehy-

din ilman haitallista vaikutusta seuraavaan rasvanpoistoon, ja erityisesti jälkisuihkeena nahan kaseiiniviimeistelyaineiden verkkouttamiseksi, korvaten siten formaldehydin, ilman haitallisia vaikutuksia suorituskykyominaispiirteisiin, kuten naarmutuksenkesto, hankauksenkesto ja kiinni pysyminen.

Keksintöä kuvataan edelleen seuraavilla esimerkeillä, joissa THPS tarkoittaa tetrakis(hydroksimetyyli)fosfonioumsulfaattia ja kaikki prosenttiosuudet perustuvat liuoksen kokonaispainoon.

Esimerkki 1

Vesipohjainen rasvanpoisto THPS:llä

Lampaannahkojen yhteensopivettuja puoliskoja käsiteltiin seuraavaa tavanomaista menetelmää käyttäen:

1,0 l vettä huoneenlämpötilassa
450 g kalkkia
150 g natriumsulfidia
Lisää 1 l/puoli
Sivele lihapuoli
Anna olla 5 tuntia. Puhdista villa
Punnitse uudelleen
100 % vettä
1 % kalkkia
1 % natriumsulfidia
Aja aika-ajoin yön yli
100 % huoneenlämpötilassa
10 % suolaa
Pese 5 min ajan
5 % ammoniumsulfaattia
Aja 30 min ajan
100 % vettä
Aja 1 tunti, jolloin saadaan pH-arvo 8,7
100 % vettä 35 °C:ssa
0,1 % proteolyyttistä entsyymijärjestelmää, jota myydään rekisteröidyllä tavaramerkillä PANCREOL IQA

Aja 1 tunti
Pese kylmässä vedessä 10 min ajan
100 % vettä huoneenlämpötilassa
10 % suolaa
Aja 10 min ajan
1 % muurahaishappoa (laimennettu 1:10 vedellä)
0,5 % rikkihappoa (laimennettu 1:10 vedellä)

Sitten suoritettiin piklattujen nahkojen rasvanpoisto alla esitettyä menetelmää käyttämällä:

40 % 25 °C:ssa
8 % suolaa
6 % ionitonta detergenttiä, jota myydään rekisteröidyllä tavaramerkillä SANDOZIN NI
Aja 30 min ajan
Lisää 2 % natriumformiaattia
Aja 15 min ajan
Lisää 1,2 % natriumbikarbonaattia 3 erässä, yksi erä joka 15. minuutti
pH 4,55 minuuttia viimeisen lisäyksen jälkeen
Aja edelleen 30 min ajan
Lisää 1 % vesipohjaista THPS:ää (75 %)
Aja 45 min ajan
Lisää 1,2 % natriumbikarbonaattia 3 erässä, yksi erä joka 15. minuutti

	pH
2. lisäys	4,6
3. lisäys	6,

Valuta
Pese vedellä 53 °C:ssa
Aja 30 min ajan
Toista pesu viidesti kunnes jäteliemi on rasvattoman kirkasta

Vertailutarkoituksiin rasvanpoisto suoritettiin myös edelläkuvatulla tavalla paitsi, että THPS korvattiin 3 %:lla omaa glutaraldehydituotetta, jota myydään rekiste-

röidyllä tavaramerkillä RELUGAN GTW, ja käyttäen parafiinia alla esitetyllä tavalla.

Parafiinirasvanpoistomenetelmä

100 % parafiinia 35 °C:ssa
Aja 1 tunti
Valuta
100 % vettä 30 °C:ssa
10 % suolaa
1 % ionitonta detergenttiä
Aja 30 min ajan
Valuta
Toista detergenttipesu neljästi

Sitten käsitellyillä, rasvanpoistokäsitellyillä näytteillä testattiin kutistumislämpötila ja rasvanpoisto. Tulokset esitetään taulukoissa 1 ja 2, vastaavasti.

Taulukko 1

Rasvanpoistomenettelytapojen vaikutus kutistumislämpötilaan

		Kutistumislämpötila (°C)		
Käsittely	Lopullinen pH-arvo	Täysi aine	Pinta	Lihan puoli
Parafiini	-	68	-	-
THPS	6,6	77	79	76
Glutaraldehydi	6,5	82	83	82

Taulukko 2

Rasvanpoistoanalyysi yhteenliitetyllä puolella (kaksinkertaiset tulokset)

Käsittely	THPS	Glutaraldehydi	Parafiini
rasvaa nahassa rasvanpoiston jälkeen (%)	5,1	5,1	5,1
keskimääräinen rasvanpoisto (5)	66	64	67

Tulokset osoittavat, että rasvanpoisto näissä olosuhteissa THPS:ää käyttämällä on yhtä hyvä kuin käytettäessä glutaraldehydi- ja parafiinikäsittelyjä, vastaavasti.

Kunkin käsittelytyypin näytteitä käsitelktiin sitten tavallisella kromiparkitusmenetelmällä, ja testattiin niiden repäisylujuus. Tulokset esitetään alla taulukossa 3.

Taulukko 3

Eri rasvanpoistomenetelmillä käsiteltyjen, kromilla parkittujen nahkojen repäisylujuus

	Repäisylujuus (kg/mm)		
Esikäsittely	Poikkisuunnassa selkärankaan	Selkärangan suunnassa	Keskiarvo
Kontrolli*	5,23 ± 0,51	5,85 ± 1,88	5,55 ± 1,20
Glutaraldehydi	3,89 ± 0,57	4,39 ± 1,09	4,14 ± 0,82
THPS	3,93 ± 1,04	4,77 ± 1,58	4,35 ± 1,31

* Parafiinirasvanpoistokäsitelty

Tulosten analyysi osoittaa, ettei käsittelyjen välillä ole merkittävää eroa. Vaikka ne ovat molemmat kontrollia heikempiä, niin repäisylujuudessa tapahtuu piene-

nemistä kaikilla parkitustavoilla. Tulokset viittaavat siihen, että THPS:llä ei ole suurempaa vaikutusta repäisylujuuteen kuin glutaraldehydillä. Kutistumislämpötilojen erot tavallisella kromikäsittelyllä on minimaalinen, ja myös tuotettu väri on tyydyttävä parafiinirasvanpoistokäsiteltyyn kontrolliin verrattuna.

Esimerkki 2

Kaseiinin kiinnitys THPS:llä

Koemuuttujat:

1] Nahkatyyppi

Kromilla parkittu lampaannahka

Kasvisparkkihapolla parkittu vasikannahka

2] Pigmentöinti

Pigmentöity

Pigmentitön kaseiinilla viimeistelty

3] Kiinnite

0,2, 5, 10 % vesipitoista THPS:ää

10-%:iset formaldehydikontrollit

4] Kuivauslämpötila kiinnityksen jälkeen

Ympäristön

20 min 60 °C:ssa

Menetelmä

Näytteitä kummastakin nahasta suihkutettiin sekoituksen A kahdella päällystyksellä kuivaten välillä, ja sitten suihkutettiin sekoituksen B kahdella päällystyksellä ja kuivattiin.

	Sekoitus	
	A	B
Earnshaw paste top (kaseiinisideaine, kiintoainepitoisuus 14 %	70	70
Earnshaw PPE (anataasititaanidioksidipigmentti, 52 % kiintoainepitoisuus	10	0
Vesi	70	70

Kiinnite lisättiin keveänä suihkupäällystyksenä ja kuivattiin 60 °C:ssa 20 min ajan tai annettiin kuivua huoneenlämpötilassa. Pigmentoimattomat näytteet valmistettiin käyttämällä koko ajan sekoitusta B. Kaikki näytteet jätettiin 2 päiväksi 20 °C:seen 65-%:iseen suhteelliseen kosteuteen ennen kiillotusta ja varastoitiin 1 viikko samoissa olosuhteissa ennen testausta. Sitten suoritettiin kellertymisen, hajun ja märkähankauslujuuden määritys.

Tulokset

Näytteistä millään ei nähty mitään merkkejä kellertymisestä tai ollut merkittävää tuoksua. Määritettiin märkähankausten lukumäärä sävyasteikkosopimuksen mukaan arvosanaan 3 (SLF 5), kaikki näytteet ilma kiinnitystä pettivät 8 märkähankauksen kohdalla, kun taas kaikki näytteet, jotka oli kiinnitetty THPS:llä tai formaldehydillä, läpäisivät > 1 024 märkähankausta.

Kuivauslämpötiloilla ei ollut tässä kokeessa näytteen suorituskyvylle.

Tulokset osoittavat, että THPS lisättynä tasolla 2,5 % kiinnittää kaseiinin samanlaisella suorituskyvyllä kuin 10 % formaldehydiä.

Esimerkki 3

Kaseiiniformulaatiot

Nahalle lisättiin valikoima kaupallisia kaseiinituotteita, minkä jälkeen seurasi jälkikäsittely THPS:llä tai formaldehydillä.

Kasvisparkkihapolla parkittujen vuohennahkojen näytteitä viimeisteltiin kullakin seuraavista seuraavista tuotteista (Earnshaws), joiden ominaisuuksia kuvataan edelleen taulukossa 4 alla.

1) Lustre
2) Plating season
3) Paste top
4) Binder 1079
5) Glazing binder

6) Hard binder

7) Top finish GP

8) 7% Paste top

Viimeistely koostui kahdesta pigmentöidystä perus-päällysteestä ja kahdesta pintapäällysteestä.

Kukin näyte jälkikäsiteltiin

1) Ilman kiinnitettä

2) 5 %:lla liuosta, jossa oli 70 % aktiivista THPS:ää plus anionista pinta-aktiivista ainetta minimaalinen määrä

3) 10 %:lla formaldehydiä

Näytteillä testattiin märkähankauksen kesto ennen keinotekoista kypsytystä inkubaattorissa 60 °C:ssa 1 kuukauden ajan ja sen jälkeen.

Tulokset esitetään alla taulukoissa 4 - 6.

Kaikissa tapauksissa tulokset THPS:llä ovat paremmat tai yhtä hyvät kuin formaldehydillä.

Taulukko 4

Mukaan otettujen sideaineiden sarja

Kaseiini-sideaine	Nimi	Ominaisuudet (suihkutettu tasolla 5 % kiintoainetta)
1	Lustre	pehmeää kaseiinia & vahaa
2	Plating Season	Pehmeää plastisoitua kaseiinia & silikonia
3	Paste Top	Yleiskaseiinisideainetta
4	Binder 1079	Plastisoitua kaseiinia, pehmeä, miellyttävä käsitellä
5	Glazing Binder	Kovaa plastisoitua kaseiinia, ei suositella käytettäväksi yksinään
6	Hard Binder	Kovaa kaseiinia, ei suositella käytettäväksi yksinään
7	Top Finish GP	Keskinkertaisen kovaa kaseiinia & sellakkaa & vahaa
8	7% Paste Top	Yleiskaseiinisideainetta tasolla 7 % kiintoainetta

Taulukko 5

Märkähankauslujuus (hankausten lukumäärä sävyasteikkoon 3)

Kaseiini-sideaine	Nimi	Kontrolli	10 % formal-dehydiä	5 % THPS-liuosta (70 % aktiivista)
1	Lustre	8	64	128
2	Plating Season	8	1024	1024
3	Paste Top	8	2048	2048
4	Binder 1079	8	256	512
5	Glazing Binder	8	1024	1024
6	Hard Binder	16	512	1024
7	Top Finish GP	16	512	2048
8	7% Paste Top	8	2048	2048

Taulukko 6

Kiillon laatu

Kaseiini-sideaine	Nimi	Kontrolli	10 % formal-dehydiä	5 % THPS-liuosta (70 % aktiivista)
1	Lustre	*	**	****
2	Plating Season	****	****	****
3	Paste Top	**	****	****
4	Binder 1079	**	***	****
5	Glazing Binder	***	****	****
6	Hard Binder	****	****	****
7	Top Finish GP	***	****	****
8	7% Paste Top	****	****	****

* Ei

** Juuri ja juuri

*** Voisi olla parempi

**** Kyllä

Patenttivaatimukset:

1. Yhden tai useamman hydroksialkyylifosfiiniyhdisteen, jolla on kaava $[HORPR'nOm]_xX_y$, jossa R on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiiliatomia, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, ja R^1 on sama tai erilainen ja on alkyyli- tai alkenyyliryhmä, jossa on 1 - 24 hiiliatomia, edullisesti 1 - 4 hiiliatomia, tai edullisesti ryhmä -ROH, X on anioni niin, että yhdiste on ainakin niukasti liukoinen veteen, x on X:n valenssi, n on 2 tai edullisesti 3, m on 0 tai 1, edullisesti 0 niin, että (n+m) on 2 tai 3, ja y on 0 tai 1, edullisesti 1 niin, että (n+y) on 2 tai 4, tai

yhden tai useamman tällaisen yhdisteen ainakin niukasti veteen liukoisen kondensaatin

käyttö kutistumista estävänä aineena tai kovetusaineena nahkojen, vuotien tai nahan esiparkitus- tai viimeistelykäsittelyssä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyylifosfiiniyhdiste on tris(hydroksimetyyli)fosfiini tai tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsuola.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö nahkojen tai vuotien esiparkituskäsittelyssä, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyylifosfiiniyhdiste on vesipitoisen rasvanpoistoliuoksen muodossa, joka sisältää mainittua hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä pitoisuutena 0,2 - 20 %, edullisesti 0,1 - 12 %, edullisimmin 1 - 9 %, ja liuos saatetaan kosketukseen nahkojen tai vuotien kanssa esim. 1 - 2 tunnin ajan 10 - 40 °C:n lämpötilassa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen rasvanpoistoliuos on suolaliuos, joka sisältää 2 paino-%:sta kyllästymispisteeseen saakka, edullisesti 3 - 10 paino-%, edullisimmin 5 - 9 paino-% natriumkloridia.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen rasvanpoistoliuos sisältää myös detergenttiä tai kostutusainetta, pitoisuutena 1 - 10 paino-%, jolloin detergentti tai kostutusaine on edullisesti ei-ioninen detergentti.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö parkitun nahan viimeistelyssä, t u n n e t t u siitä, että parkittu nahka saatetaan kosketukseen kovettuvan, polymeerisen viimeistelyaineen kanssa, joka käsittää kaseiinia tai kovettuvaa synteettistä hartsia, kuten polyuretaanihartsia, ja kovetusaineena patenttivaatimuksessa 1 määriteltyä hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä levitetään parkittuun nahkaan pitoisuutena 1 - 10 paino-%, edullisesti 2 - 7,5 paino-%.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että hydroksialkyylifosfiiniyhdistettä levitetään parkitun nahan pinnalle jälkisuihkeen muodossa, joka käsittää hydroksialkyylifosfiiniyhdisteen ja sen ponneaineen vesipitoista liuosta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että jälkisuihke käsittää myös yhtä tai useampaa muuta kemiallista silloitusainetta, synergistiä, emulgaattoria, pinta-aktiivista ainetta, kostutusainetta tai vaahdonestoainetta.

Patentkrav:

1. Användningen av en eller flera hydroxialkylfosfinföreningar med formeln $[HORPR'nOm]_xX_y$, vari R är en alkyl- eller alkenylgrupp med 1 - 24 kolatomer, företrädesvis 1 - 4, och R kan vara lika eller olik och betecknar en alkyl- eller alkenylgrupp med 1 - 24, företrädesvis 1 - 4 kolatomer eller företrädesvis en -ROH-grupp, X är en anjon så, att föreningen är åtminstone sparsamt löslig i vatten, x är valensen av X, n är 2 eller företrädesvis 3, m är 0 eller 1, företrädesvis 0 så, att (n+m) är 2 eller 3 och y är 0 eller 1, företrädesvis 1 så, att (n+y) är 2 eller 4; eller ett åtminstone sparsamt i vatten lösligt kondensat av en eller flera av föreningarna, som krympningshämmande eller härdningsmedel vid behandling av skinn, hudar eller läder vid förgarvning eller appreteringsförfaranden.

2. Användning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroxialkylfosfinföreningen är ett tris(hydroximetyl)fosfin- eller ett tetrakis(hydroximetyl)fosfoniumsalt.

3. Användning enligt patentkrav 1 eller 2 vid förgarvning av skinn eller hudar, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroxialkylfosfinföreningen föreligger i form av en vattenhaltig avfettningslösning som omfattar hydroxialkylfosfinföreningen i en koncentration av 0,2 - 20 %, speciellt 0,1 - 12 %, företrädesvis från 1 till 9 %, och skinnen eller hudarna bringas i kontakt med lösningen för en tid av 1 - 2 timmar vid en temperatur av 10 - 40 °C.

4. Användning enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenhaltiga avfettningslösningen är en saltlake, vilken omfattar natriumklorid från 2 % till mättning, speciellt från 3 till 10 % och företrädesvis från 5 till 9 % per vikt.

5. Användning enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenhaltiga avfettningslösningen även inkluderar ett tvätt- eller vätmedel, vilket är närvarande i koncentrationer från 1 till 10 vikt-%, och att tvätt- eller vätmedlet speciellt är ett joniskt inaktivt tvättmedel.

6. Användning enligt någotdera av patentkrav 1 och 2 för appretering av garvat läder, k ä n n e t e c k n a d därav, att det garvade lädret kontaktas med ett härdbart, polymeriskt appreteringsmedel som omfattar kasein eller ett härdbart, syntetiskt harts, såsom ett polyuretanharts, och som härdningsmedel en hydroxialkylfosfinförening enligt patentkrav 1.

7. Användning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroxifosfinföreningen påförs det garvade lädret i en koncentration av 1 - 10 %, speciellt 2 - 7,5 vikt-%.

8. Användning enligt patentkrav 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att hydroxialkylfosfinföreningen anbringas på ytan av det garvade lädret i form av en efterspray, varvid efterSprayen omfattar en vattenlösning av hydroxialkylfosfinföreningen och ett drivmedel för denna.

9. Användning enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att efterSprayen även omfattar ett eller flera ytterligare kemiska, tvärbindande medel, synergistiska medel, emulgermedel, ytaktiva medel, vätmedel eller skumreglerande medel.