



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209402
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 12 78
(21) (PV 8844-78)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 12 77
(P 27 57 582.2)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 80
(45) Vydáno 15 04 84

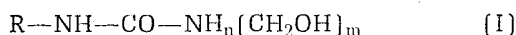
(51) Int. Cl.³
D 06 M 13/34

(72)
Autor vynálezu HUDEC GUSTAV, SCHWALBACH/TS., KEIL KARL-HEINZ dr., OFFENBACH-
-BIEBER, KÖHLER VOLKER, NIEDERHAUSEN/TS. a ROSENBUSCH KURT
dr., FRANKFURT/M. (NSR)
(73)
Majitel patentu CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká avivážních a hydrofobačních prostředků pro kůži, které jsou vyznačeny tím, že obsahují 10 až 35 % hmotnostních sloučeniny obecného vzorce I,



kde znamená

R lineární nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 14 až 22 atomy uhlíku,
m číslo 1,0 až 1,5,
n číslo 2—m,
0,5 až 10 % hmotnostních známých emulgátorů,
5 až 25 % hmotnostních známého likru a
25 až 89,5 % hmotnostního vody nebo organického rozpouštědla mísitelného s vodou.

Avivážní prostředky mají kůži dodávat výhodné povrchové vlastnosti. Známými avivážními prostředky jsou například přírodní oleje a parciálně zmydlené přírodní tuky. Tyto produkty dodávají upravené kůži plný, měkký omak, který je však poněkud tupý. Jejich zvláštním nedostatkem je citlivost k tvrdosti vody a jejich sklon ke žluknutí. Méně citlivé jsou k tvrdosti vody avivážní prostředky na bázi sulfatovaných

2

olejů nebo tuků. Dalšími známými avivážními prostředky jsou například primární alkylsulfáty, jako je cetylsulfát a stearylsulfát. Kromě anionických avivážních prostředků jsou také známy kationické avivážní prostředky na bázi kvartérních amoniových zásad alespoň s jedním alkylovým zbytkem s dlouhým řetězcem, jak jsou například popsány ve švýcarském patentovém spise číslo 130 881 nebo v německém říšském patentovém spise číslo 546 406. Kationické avivážní prostředky poskytují sice příjemný měkký omak, mají však sklon ke žloutnutí při vyšších teplotách. Kromě toho vedou za určitých okolností k přesmyku barevného odstínu a snižují stálost vybarvení proti působení světla. Určitého zlepšení se zřetelem na sklon ke žloutnutí a na ovlivňování stálosti vybarvení na světle se dosahuje avivážními prostředky obsahujícími převážně karbonamidové nebo močovinné skupiny, které jsou popsány v americkém patentovém spise číslo 2 304 369 a v patentovém spise NSR číslo 1 048 412.

Vedle avivážního působení je často žádoucí dodávat kůži hydrofobní charakter. Známými způsoby hydrofobní úpravy kůže je zpracování roztoky nebo emulzemi parafinových uhlovodíků, vosků a podobně. Také kovových mýdel bylo již použito k dosa-

hování hydrofobních efektů. Kombinace kovových solí a emulzí parafinů nebo vosků pro hydrofobační účely jsou známy z německého říšského patentového spisu číslo 702 628 a z amerického patentového spisu číslo 2 015 864. Kovové komplexy, kterých je možno podobně jako kovových mýdel použít pro účely hydrofobace, jsou známy z amerického patentového spisu číslo 2 273 040.

Nedostatkem všech shora uvedených avivážních a hydrofobačních prostředků je jejich nedostatečná stálost za mokra a při praní. Byly již proto prováděny zkoušky hydrofobace chemickou reakcí s celulózou. Tak je známo z německého říšského patentového spisu číslo 542 186 zpracování celulózových materiálů anhydridy, popřípadě chloridy mastných kyselin. Tento způsob však nebylo možno zavést do praxe. Z amerického patentového spisu číslo 2 173 029 je známa hydrofobace celulózových textilních materiálů isokyanáty s dlouhým řetězcem, například stearyliskyanátem. Tento způsob má však ten nedostatek, že se hydrofobace musí provádět v organickém rozpouštědle. Určitá zlepšení tohoto způsobu použitím isokyanátových aduktů jsou známa z britského patentového spisu 716 232 a z amerického patentového spisu číslo 2 746 988. Dalšími známými hydrofobačními sloučeninami jsou alkoxydimethylpyridinové sloučeniny s alkoxy skupinou s dlouhým řetězcem (známé z německého říšského patentového spisu číslo 613 735) a N-alkanoylamino dimethylpyridiniumchloridy s podobnou výstavbou, známé z britského patentového spisu číslo 466 817, s alkanoylovou skupinou s dlouhým řetězcem, jakož také zvláště z německého říšského patentového spisu číslo 681 520 známé N-alkyl-N'-ethylenmočoviny s alkylovým podílem s dlouhým řetězcem.

Tyto známé produkty mají však řadu nedostatků, jako například nedostatečnou stálost proti působení vody, s tím spojený pokles reaktivity při delším skladování, ne vždy dostatečný dosažený efekt hydrofobnosti, nutnost vyvolávat chemickou vazbu mezi hydrofobačním prostředkem a celulózovým vláknem zahříváním na teplotu 120 až 150 °C. Z německého říšského patentového spisu číslo 681 520 známé s vláknem reaktivní hydrofobační prostředky poskytují sice dobré hydrofobační efekty, nemají však žádoucí trvanlivost, jelikož působením světla, tepla a stop kyseliny mají sklon k autopolymeraci za poklesu účinnosti. Kromě toho představuje jejich výroba značné problémy z hlediska zařízení.

Z amerického patentového spisu číslo 2 361 185 je kromě jiného známa reakce monomethylolových sloučenin s alkyldimethylovinami s dlouhým alkylovým řetězcem (uvádí se oktadecylureidomethanol) nebo směsí odpovídajících samotných močovín a

formaldehydu v přítomnosti kyselých katalyzátorů s alifatickými alkoholy, jako je methanol, ethanol, isopropanol nebo oktanol. Takto získané ethery se doporučují například jako zvláčňovadla textilií. Ukázalo se však, že tyto produkty dodávají celulózovým vláknům neuspokojivý mazavý omak.

K překonání tohoto nedostatku se mají používat podle DE vyložené přihlášky DAS číslo 23 20 302 směsi sestávající

a) alespoň z jedné monomethylolalkylmočoviny a/nebo dimethylolalkylmočoviny s 12 až 22 atomy uhlíku v alkylovém podílu a

b) alespoň z jednoho butyletheru monomethylolalkylmočoviny a/nebo dimethylolalkylmočoviny s 12 až 22 atomy uhlíku v alkylovém zbytku, přičemž hmotnostní poměr a : b je 2 : 1 až 1 : 2.

Takové částečně etherifikované produkty mají však ten nedostatek, že se před jejich fixací na substrátu musí nejdříve odštěpit etherová skupina. To se provádí tepelným zpracováním v přítomnosti poměrně vysokého množství kyselin nebo produktů odštěpujících kyselinu. To může již u citlivějších textilních materiálů vést k poškození vláken, například k štěpení celulózové molekuly a tak ke snížení pevnosti textilií nebo ke změně textury popřípadě v textilním materiálu obsažených syntetických vláken. Další potíže při použití těchto produktů se projeví, jestliže se současně používá prostředků textilního zušlechťování na bázi methylolmelaminmočoviny nebo methylolmočoviny. Přítomnost mohou také drastické podmínky fixace těchto známých avivážních prostředků způsobit nadbytečné vytvrzení prostředků pro trvalé textilní zušlechťování, což může vést ke značnému poškození omaku textilií.

Z DE vyložené přihlášky DAS číslo 1 934 177 jsou známa jako zvláčňovadla reakční produkty z alespoň 3 molů formaldehydu a 1 molu N-alkylmočoviny nebo N-alkylbiuretové sloučeniny s asi 14 až 22 atomy uhlíku v alkylovém podílu. Při použití těchto produktů pro trvalé zušlechťování textilních materiálů a kůže se však dosahuje příliš tvrdého omaku textilií nebo kůže a kromě toho jsou za použití těchto sloučenin a běžných emulgátorů vyrobené emulze hotové pro použití nedostatečně stálé při skladování a nemohou se připravit v požadované jemnosti rozptýlení pro technické použití.

Dalším nedostatkem známých produktů jsou například nedostatečné snášení s jinými zušlechťovacími prostředky pro textiliie a/nebo pro kůži nebo s kyselými barvivými, což může vést k posunutí barevného odstínu vybarvení, nerovnoměrně dobré působení na různých materiálech, jako například na rostlinně činěných usních nebo na chromočiněných usních, nedostatečná stálost hydrofobního a avivážního efektu při che-

mickém čištění a „špekovitost“ při použití na velurovou useň.

Vynález se týká hydrofobačního a avivážního prostředku, který poskytuje vynikající zlepšení omaku usní při současných vynikajících hydrofobačních efektech. Dosažené efekty vykazují velmi dobrou stálost za mokra, při praní a při chemickém čištění a lze jich dosáhnout na nejrozličnějších kvalitách kůže. Nadto se mohou podle vynálezu používané avivážní a hydrofobační prostředky, obsahující účinné látky reaktivní se substrátem, obecného vzorce I vyrábět technicky jednoduchým způsobem.

Způsobem podle vynálezu používané avivážní a hydrofobační prostředky pro kůži obsahují 10 až 35 % hmotnostních sloučenin obecného vzorce I,



kde znamená

R lineární nebo rozvětvenou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 14 až 22 atomy uhlíku,

m číslo 1,0 až 1,5,

n číslo 2 — m,

0,5 až 10 % hmotnostních známého emulgátoru,

5 až 25 % hmotnostních známého likru a 25 až 89,5 % hmotnostního vody nebo organického rozpouštědla mísitelného s vodou.

V prostředcích podle vynálezu obsažené známé emulgátory mohou být neionické nebo anionické nebo mohou být obsaženy oba tyto typy. Tak například z celkového množství 0,5 až 10 % hmotnostních známých emulgátorů mohou avivážní a hydrofobační prostředky podle vynálezu obsahovat 0 až 10 % hmotnostních neionických a 9 až 3 % hmotnostních anionických emulgátorů.

Obzvláště příznivé vlastnosti mají pomocné prostředky podle vynálezu obsahující 10 až 25 % hmotnostních účinné látky obecného vzorce I a 1 až 5 % hmotnostních neionických a anionických emulgátorů.

Alkylovými podíly s dlouhým řetězcem R v účinné látce obecného vzorce I v pomocných prostředcích podle vynálezu obsahujícími 14 až 22 atomů uhlíku jsou s výhodou alkylové skupiny jen slabě rozvětvené nebo lineární. Jakožto příklad alkylových podílů R v účinné složce obecného vzorce I se například uvádějí:

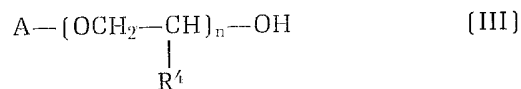
skupina decylová, undecylová, duodecylová, 8-ethyldecylová (10), tridecylová, tetradecylová, pentadecylová, hexadecylová, heptadecylová, oktadecylová, 6-hexylduodecyl(12)ová, nenadecylová, eikosylová, heinekosylová, dokosylová, trikosylová, tetraikosylová, pentakosylová, hexakosylová, heptakosylová, oktakosylová, triakontylová.

Jak z hlediska účinnosti, emulgovatelnosti a užítkově technických vlastností, tak z

hlediska snadné dostupnosti odpovídajících výchozích látek jsou rovněž výhodné také směsi sloučenin obecného vzorce I podle vynálezu, ve kterých skupiny R se zřetelem na počet atomů uhlíku a na molární podíl ve směsi odpovídají statistickému složení karboxylových kyselin v přírodních tucích, jako je lůj, kokosový tuk, stearin, sójový olej nebo palmový olej. Zbytky R znamenající takové skupiny alkylových zbytků se zpravidla označují jako alkyl loje, kokosového tuku a podobně. Tak se skládá například „stearylalkyl“ v podstatě z alkylových zbytků s 16 až 18 atomy uhlíku, „alkyl loje“ v podstatě z alkylových zbytků s 14, 16 a 18 atomy uhlíku a z oktadecen-(9)-yl-(1)-zbytku a „oleylalkyl“ z alkylových zbytků s 16 až 18 atomy uhlíku a z oktadecen-(9)-yl-(1)-zbytku.

Obzvláště příznivě se chovají způsobem podle vynálezu používané účinné látky obecného vzorce I při současném použití jiných prostředků potřebných pro úpravu usní, popřípadě pro zušlechťování těchto materiálů, a obzvláště příznivě je jejich emulgování s neionickými a anionickými emulgátory ve vodné lázni. Tyto výhodné vlastnosti účinných látek obecného vzorce I, obsažených v avivážních a hydrofobačních prostředcích podle vynálezu, umožňují nejrozličněji obměňovat emulgátor potřebný pro emulgování účinné látky obecného vzorce I ve vodě a tak připravovat prostředky speciálně použitelné pro kůži.

Je také účelné využít této možnosti a přizpůsobit kombinaci neionických a anionických emulgátorů obsaženou v avivážním a hydrofobačním prostředku podle vynálezu eventuálnímu zřejmému hlavnímu oboru použití prostředku. V prostředcích avivážních a hydrofobačních podle vynálezu obsažené o sobě známé neionické emulgátory se mohou vyjádřit obecným vzorcem III,



kde znamená

A lineární alkylovou nebo alkenylovou skupinu vždy s 10 až 22 atomy uhlíku, alkylfenylovou skupinu, dialkylfenylovou skupinu, trialkylfenylovou skupinu celkem s 4 až 12 atomy uhlíku v alkylových podílech,

R¹ atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku a

n číslo 8 až 14.

Neionické emulgátory shora uvedeného obecného vzorce III se získají reakcí sloučenin obsahujících hydroxylové skupiny obecného vzorce



kde

A má shora uvedený význam s 8 až 14

moly alkylenoxidů, jako je butylenoxid, propylenoxid a zvláště ethylenoxid.

Hydroxylové skupiny obsahující sloučeniny obecného vzorce

AOH

kteřé jsou vhodné pro přípravu neionických emulgátorů obsažených v prostředcích podle vynálezu, jsou například alkanoly a alkenoly s 10 až 22 atomy uhlíku, zvláště alkanoly a alkenoly, které se odvozují od přírodních mastných kyselin, jako je kyselina stearová, palmitová, olejová, nebo od přírodních směsí mastných kyselin, které jsou obsaženy v kyselinách kokosového tuku, popřípadě v kyselinách loje a syntetické alkoholy s 10 až 15 atomy uhlíku v alkylovém řetězci; alkylfenoly, dialkylfenoly nebo trialkylfenoly se 4 až 9 atomy uhlíku v jednotlivých alkylových podílech a celkem s 4 až 12 atomy uhlíku ve všech alkylových podílech dohromady, jako je například p-terc.butylfenol, p-nonylfenol, tri-isopropylfenol, tri-isobutylfenol, například 2,4,6-tri-(n)-butylfenol, 2,4,6-tri-iso-butylfenol nebo 2,4,6-tri-terc.butylfenol.

Pomocné prostředky podle vynálezu, které jsou určeny speciálně pro kožedělný sektor, obsahují s výhodou nebo dokonce výlučně o sobě známé anionické emulgátory. Známy při technickém zpracování usní používanými anionickými emulgátory jsou například sulfatované tuky nebo oleje, jako je například sulfatovaný tran nebo sulfatovaný spermacetový olej, palmový olej nebo paznehtový olej; sulfonované nebo sulfatované parafinové uhlovodíky, chlorované parafinové uhlovodíky, olefiny, mastné alkoholy obsahující 10 až 30 atomů uhlíku, jejich soli a jejich na sulfoskupinách chemicky modifikované deriváty, jako jsou sulfotauridy, sulfoamidy, popřípadě sulfoimidy, sulfoestery; chemicky modifikované mastné kyseliny s 10 až 50 atomy uhlíku, jako jsou například tauridy mastných kyselin, oxethansulfonáty mastných kyselin; alkylarylsulfonové kyseliny, popřípadě jejich soli s alkylovým podílem obsahujícím 5 až 30 atomů uhlíku.

Dalšími anionickými emulgátory, které obsahují alespoň jednu skupinu vzorce $-\text{OSO}_3\text{H}$ nebo vzorce $-\text{SO}_3\text{H}$, jsou například poloestery kyseliny sírové neionických emulgátorů na bázi ethylenoxidových aduktů na OH-skupinách obsahujících organické sloučeniny, které se popřípadě posléze neutralizací anorganickými zásadami, jako je například hydroxid sodný, uhličitán sodný nebo organickými aminy, jako je například diethanolamin, ethanolamin nebo triethanolamin, převádějí na soli.

Výchozí sloučeniny na ethylenoxidové bázi jsou například tyto sloučeniny. reakční produkty 4-nonylfenolu, 2,4,6-tri-terc.butylfenolu, 4-benzyl-2'-hydroxydifenylu, 2-benzyl-2'-hydroxydifenylu s 8 až 30 moly e-

thylenoxidu, reakční produkty ethoxylovaných alkanolů na bázi přírodních produktů, jako je stearylalkohol, alkohol kokosového tuku, alkohol loje a oleylalkohol s 8 až 30 moly ethylenoxidu. Je také možno používat emulgátorů, které se připraví reakcí stearylchloridu, oleylchloridu nebo chloridu kokosového tuku s taurinem nebo s N-methyltaurinem na odpovídající tauridy.

Prostředky podle vynálezu obsahující popsané emulgátory a také směsi těchto emulgátorů mají velmi dobré užitekové technické vlastnosti a mají optimální jemné rozptýlení emulgované účinné látky a tak vysokou skladovatelnost emulze. Obzvláště se ukázalo, že kombinací neionických emulgátorů s anionickými emulgátory, které obsahují ve své molekule alespoň jednu skupinu $-\text{OSO}_3\text{H}$ nebo $-\text{SO}_3\text{H}$ ve formě soli s alkalickým kovem, amoniové soli nebo alkylamoniové soli, se podaří tak zvýšit jemné rozptýlení účinné látky podle vynálezu, že při zředění na 1 až 0,1% roztok vzniká koloidní roztok.

Obzvláště výhodnými pro kombinaci s anionickými emulgátory jsou neionické emulgátory obecného vzorce III, kde znamená A lineární nebo málo rozvětvený alkylový nebo alkenylový zbytek s 10 až 22 atomy uhlíku.

Použitím pomocných prostředků podle vynálezu je také možná současná aviváž a hydrofobace usně a maštění usně masticím likrem. V tomto případě je také možné zpracovávat do pomocných prostředků podle vynálezu přímo alespoň jeden díl mastného likru potřebného pro maštění usně. Tento podíl mastného likru nahrazuje zpravidla jeden díl emulgátorů obsažených v pomocném prostředku podle vynálezu. Bez jakýchkoliv dalších opatření je možné nahrazovat až 25 % hmotnostních emulgátoru mastným likrem. V takovém avivážním a hydrofobačním prostředku podle vynálezu, obsahujícím mastný likr a určeném pro kožedělný sektor, se tudíž emulgátor skládá z 95,0 až 37,5 % hmotnostních známých neionických emulgátorů, z 0 až 50 % hmotnostních známých anionických emulgátorů a z 5 až 25 % hmotnostních známých likrů. S výhodou obsahuje emulgátor pomocného prostředku podle vynálezu, určeného pro kožedělný sektor 90 až 60 % hmotnostních známých neionických emulgátorů, 0 až 20 proc. hmotnostních známých anionických emulgátorů a 10 až 20 % hmotnostních známých likrů.

Ze známých likrů, popsanych například v publikaci „Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie“, svazek 11, str. 567, se mohou zpracovávat likry na bázi anionaktivních složek prosté kationaktivních látek v rámci shora uvedených údajů do avivážních a hydrofobačních prostředků podle vynálezu.

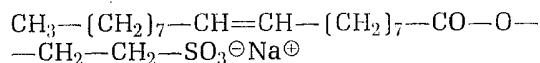
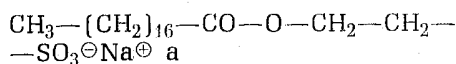
U likrů se rozlišuje mezi klasickými lik-

rovými systémy, které jsou na bázi emulgátorů, neutrálních olejů, neutrálních tuků a pufrů, a mezi syntetickými a polosyntetickými likrovými systémy.

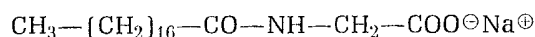
Pro klasické likry přicházejí v úvahu mastné látky na bázi rostlinných a živočišných olejů, jako jsou například lůj, tran, spermacetový olej, olej z hovězích paznehtů, ricinový olej, olivový olej, lněný olej, stearin, vlnový tuk; vosky, jako je včelí vosk, vosk karnauba nebo montanní vosk, jakož také minerální olej a lineární chlorparafiny s 18 až 30 atomy uhlíku a 10 až 50 % hmotnostními chloru v řetězci. Aby se mohlo těchto klasických masticích prostředků použít jakožto likrů, jsou dvě možnosti výroby sulfonovaných polosyntetických lehkých emulgovatelných systémů částečnou reakcí s monohydrátem nebo s kyselinou sírovou nebo také s emulgátory nebo směsami emulgátorů ve formě neionických nebo s výhodou anionických sloučenin převádět na emulgovatelnou formu. V současné době se však pro maštění usní používá ve zvýšené míře syntetických produktů, které mají vlastnosti emulgátoru a současně působí jako mazadla.

Jakožto příklady skupin syntetických sloučenin, které mohou být částečně v kombinaci se shora uvedenými ve vodě nerozpustnými přírodními a syntetickými masticími prostředky, částečně mohou být jako takové ve formě likru obsaženy v avivážních a hydrofobačních prostředcích podle vynálezu, se uvádějí:

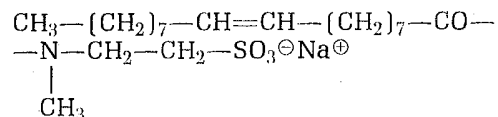
Estery mastných kyselin β' -hydroxyethan-sulfonové kyseliny, jako je například sloučenina vzorce



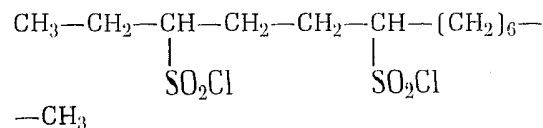
deriváty mastných kyselin aminooctové kyseliny, jako je například sloučenina vzorce



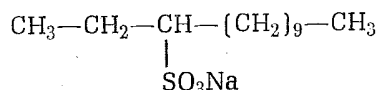
tauridy mastných kyselin a N-methyltauridy mastných kyselin, jako je například sloučenina vzorce



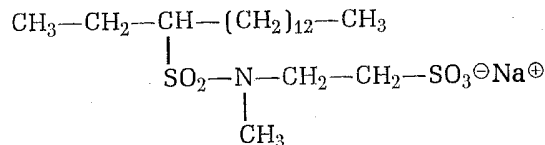
syntetické sulfochlorační produkty, jako je například sloučenina vzorce



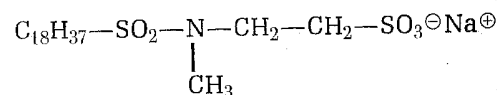
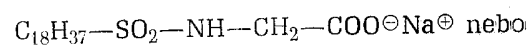
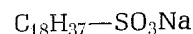
sekundární sulfonáty jako alkalické soli, jako je například sloučenina vzorce



sulfamidy s dlouhým řetězcem, jako je například sloučenina vzorce



sulfoxidační produkty převážně nasycených lineárních parafinů, jako je například sloučenina vzorce



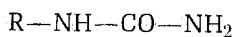
alkylarylsulfonáty a olefinsulfonáty.

K usnadnění použití, manipulace a dávkování pomocných prostředků podle vynálezu je účelné přidávat do směsí složených z účinné látky podle vynálezu obecného vzorce I a z emulgátoru ještě takové množství vody nebo s vodou mísitelného rozpouštědla organického, aby vzniklý produkt obsahoval 10 až 75 % hmotnostních účinné látky obecného vzorce I.

Jakožto s vodou mísitelná organická rozpouštědla, která mohou být obsažena v pomocných prostředcích podle vynálezu, se uvádějí nižší alkanoly, jako je například methanol, ethanol, propanol, isopropanol; ketony, jako je aceton, diethylketon, methyl-ethylketon; cyklické ethery, jako je tetrahydrofuran nebo dioxan; amidy nižších kyselin, jako je například acetamid nebo dimethylformamid, dimethylacetamid, dimethylsulfoxid, glykomonomethylether, glykoldimethylether nebo diglykolmonomethylether nebo diglykoldimethylether. Pro uvedený účel je obzvláště výhodná voda. Z organických rozpouštědel se dává přednost nižším alkanolům, zvláště ethanolu a propanolu.

Avivážní a hydrofobační prostředky podle vynálezu se v zásadě vyrábějí homogenizací N-methylol-N'-alkyl močoviny obecného vzorce I, což jsou hlavní složky prostředku, s neionickými a/nebo anionickými emulgátory shora uvedeného druhu a se známými likry.

Účelně se však N-methylol-N'-alkylmočoviny obecného vzorce I připravují bezprostředě před přípravou prostředků podle vynálezu methylolací odpovídajících N-alkylmočoviny obecného vzorce IV,



(IV).

Methylolace se může v zásadě provádět všemi o sobě známými způsoby reakcí močovinných derivátů s formaldehydem nebo s prostředky odštěpujícími formaldehyd, při teplotě místnosti až při teplotě asi 150 stupňů Celsia. Obzvláště výhodně se mohou močoviny obecného vzorce IV methylolovat reakcí s paraformaldehydem v tavenině nebo vodným roztokem formaldehydu v organickém rozpouštědle nemísitelném s vodou. Reakční teplota je při tomto způsobu 60 až 150 °C. Při provádění methylolační reakce v tavenině se pracuje s výhodou při teplotě 100 až 130 °C, při provádění reakce v inertním, s vodou nemísitelném rozpouštědle se zřetelem na možnou velkou reakční rychlost pracuje v blízkosti teploty varu rozpouštědla, zvláště při teplotě zpětného toku reakční směsi.

Jakožto vodného roztoku formaldehydu se účelně používá obchodního koncentrovaného vodného roztoku formaldehydu s obsahem asi 39 % formaldehydu. Vhodnými inertními, s vodou nemísitelnými organickými rozpouštědly, která jsou vhodná pro provádění methylolace, jsou například ropné frakce s teplotou varu 60 až 150 °C, s výhodou 80 až 110 °C, halogenované uhlovodíky, jako je například tetrachlormethan, trichlorethylen, perchlorethylen, dichlorethan nebo tetrachlorethan, zvláště však aromatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen a xyleny, jakož také halogenované uhlovodíky, jako je například monochlorbenzen. Při použití organických rozpouštědel s nižší teplotou varu, zvláště s teplotou varu pod 60 °C, jako je například chloroform a methylenchlorid, je nutno počítat s podstatně delší dobou methylolace.

Je známo, že se methylolační reakce katalyzuje kyselinami nebo zásadami. Pro přípravu sloučeniny obecného vzorce I je výhodné pracovat za hodnot pH 5 až 9, jak je popsáno ve francouzském patentovém spise číslo 1 374 705, s výhodou za hodnot pH 7 až 8,5. Hodnota pH 5 až 9 se může nastavit přísadou slabých organických nebo anorganických kyselin nebo zásad do methylolační směsi. Výhodného oboru pH 7 až 8,5 se dosahuje přísadou slabých anorganických nebo organických zásad. Vhodnými anorganickými zásadami jsou například natriumhydrogenkarbonát nebo natriumkarbonát ve formě koncentrovaných vodných roztoků. Obzvláště výhodné je použití organických, nemethylolovatelných zásad. Jakožto takové zásady přicházejí v úvahu zvláště málo páchnoucí, málo těkavé terciární aminy, jako je například triethanolamin, N-methylmorfolin, N-β-hydroxyethylmorfolin, N-methylthiomorfolin, N-β-hydroxyethylthiomorfolin a N,N-dimethylethanolamin. Po ukončení methylolaci se mohou sloučeniny obecného vzorce I, které jsou obsaženy v tavenině, použít přímo bez

dalšího čištění pro přípravu prostředků podle vynálezu. Při provádění methylolace v organickém rozpouštědle se organické rozpouštědlo po ukončení methylolace spolu s vodou obsaženou ve vodném formaldehydovém roztoku azeotropně oddestiluje.

Jakožto obzvláště výhodné se osvědčuje přidávat do reakční směsi zapracovávaný emulgátor všechen nebo jeho část, který má být v avivážním a hydrofobačním prostředku podle vynálezu obsažen, před methylolační reakcí nebo v průběhu methylolační reakce. Při tomto způsobu se po ukončení methylolační reakce a popřípadě po oddestilování organického rozpouštědla a vody získají přímo ve vodě emulgovatelné produkty, které mají obzvláště dobře jemně rozptýlené N-methylol-N'-alkylmočoviny obecného vzorce I, a které mají mimořádně vysokou stálost a vynikající účinnost.

Výroba N-methylol-N'-alkylmočoviny obecného vzorce I z N-alkylmočoviny obecného vzorce IV je také možná bezprostředně v návaznosti na výrobu těchto močoviny z odpovídajících alkylisokyanátů. Tento postup je obzvláště výhodný, jestliže se methylolace provádí v organickém rozpouštědle. V tomto případě je účelné používat pro reakci isokyanátu s amoniakem na močoviny obecného vzorce IV a pro následnou methylolaci močoviny stejného organického rozpouštědla. V tomto případě se může používat reakčních směsí, které se získají při reakci isokyanátů s amoniakem, pro následnou methylolaci bez izolace močoviny obecného vzorce IV.

Množství při methylolaci používaného formaldehydu nebo paraformaldehydu se řídí podle žádoucího stupně methylolace m vyráběných methylolmočoviny obecného vzorce I. Stupeň methylolace m má být 1 až 1,5. Proto se na jeden mol močoviny používá alespoň 1 až 1,5 molu formaldehydu, popřípadě paraformaldehydu. Zpravidla je zapotřebí 20 až 50 % nadbytek. Podle toho, zdali se methylolace provádí již v přítomnosti části nebo celého množství emulgátoru potřebného v avivážním a hydrofobačním prostředku, získají se produkty, které neobsahují žádný emulgátor, část emulgátorů nebo celé množství emulgátorů.

Po ukončení methylolační reakce se pak přidává zbylé množství emulgátorů a o sobě známý likr, homogenizují se s produkty methylolační reakce a nakonec se získané produkty přísadou vody nebo organického rozpouštědla mísitelného s vodou upravují na obsah sušiny 10 až 75 %. Pro výrobu 100 gramů avivážního a hydrofobačního prostředku podle vynálezu se používá 0 až 10 dílů hmotnostních neionického a 0 až 3 díly hmotnostní anionického emulgátoru, přičemž celkové množství emulgátoru je 0,5 až 10 dílů hmotnostních.

Množství pro přípravu 100 hmotnostních dílů avivážního a hydrofobačního prostřed-

ku podle vynálezu používané močoviny obecného vzorce IV vyplývá z množství a obsažené N-methylol-N'-alkylmočoviny obecného vzorce I, přičemž se toto množství násobí faktorem

$$\frac{M}{M + 30 m}$$

kde znamená

M molekulární hmotnost použité alkylmočoviny obecného vzorce IV a m methylolační stupeň.

Jestliže se mají vyrábět produkty určené zvláště pro kožedělný sektor, nezpracovávají se do produktů žádné epoxidy obecného vzorce II, je však výhodné, zapracovávat do nich známé likry v množství 0 až 25 dílů, vztaženo na 100 hmotnostních dílů vyráběného avivážního prostředku, a homogenizovat je s ostatními složkami.

Zpracování a homogenizace jednotlivých podílů avivážních a hydrofobačních prostředků podle vynálezu se provádí o sobě známým způsobem hnětením nebo mícháním v plastickém nebo roztaveném stavu. Zpravidla je k tomu zapotřebí teploty 50 až 120 °C, s výhodou 60 až 100 °C. Obzvláště je výhodné pracovat s rychlomíchadlem, kterým se pevné složky nejdříve v horním oboru uvedených teplot homogenizují a pak se ve středním až spodním oboru uvedeného teplotního rozsahu postupně, zpravidla v průběhu 20 až 200 minut, přidává potřebné množství vody, popřípadě s vodou mísitelného rozpouštědla, předebrátých s výhodou na teplotu předložené směsi pevných látek.

Jak tedy bylo uvedeno, vyrábějí se avivážní prostředky podle vynálezu tak, že se

$$\frac{a \cdot M}{M + 30 m}$$

hmotnostních dílů močoviny obecného vzorce IV



s alespoň m -násobným molárním množstvím buď paraformaldehydu, přepočteno na formaldehyd, v tavenině, nebo vodného formaldehydového roztoku v přítomnosti s vodou nemísitelného inertního rozpouštědla v přítomnosti p hmotnostních dílů známého emulgátoru za podmínek o sobě známých methyloluje, popřípadě přítomné s vodou nemísitelné inertní rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se homogenizuje v plastickém nebo roztaveném stavu s

($c - p$) hmotnostními díly o sobě známého anionického emulgátoru,

e hmotnostními díly známého likru a podle se za stálého míchání přidá

f hmotnostních dílů vody nebo s vodou mísitelného organického rozpouštědla a opět se homogenizuje, přičemž platí, že

$$a + c + e + f = 100,$$

$$a = 10 \text{ až } 35,$$

$$c = 0,5 \text{ až } 10,$$

$$e = 5 \text{ až } 25,$$

$$f = 25 \text{ až } 89,5 \text{ a}$$

$$p \leq c.$$

Avivážní a hydrofobační prostředky podle vynálezu se nanášejí o sobě známým způsobem, který je běžný při zpracování usní. V souhlase s tím se pro aviváž a pro hydrofobní úpravu kožených materiálů používá vodných upravovacích lázní, které obsahují 20 až 300 g/l účinné látky obecného vzorce I. Účelně se toto množství účinné látky přidává do vodné upravovací lázně ve formě shora popsaných upravovacích prostředků podle vynálezu. To má tu výhodu, že účinná látka obecného vzorce I přechází ihned při přidání na jemnou emulzi nebo disperzi, která je stálá i při delším stání, popřípadě za podmínek použití upravovací lázně.

Na základě vynikající snášenlivosti účinné látky obecného vzorce I, obsažené v pomocných prostředcích podle vynálezu, s jinými známými pomocnými a zušlechťovacími prostředky pro kůži se může aviváž a hydrofobní úprava provádět také současně s jinými způsoby dodatečné nebo trvalé úpravy. Za tímto účelem se může používat pomocných prostředků podle vynálezu také současně s barvicími lázněmi, které obsahují anionická barviva pro usně vedle obvyklých pomocných prostředků pro barvení, jako jsou zpomalovače barvení, egalizační prostředky, dispergační prostředky, neutrální soli a popřípadě přísady ovlivňující hodnotu pH lázně.

Na useň se lázeň obsahující avivážní a hydrofobační prostředek nanáší způsobem obvyklým v kožedělném průmyslu při teplotě 15 až 70 °C, s výhodou za trvalého valchování po dobu 15 až 60 minut v otáčejícím se koželužském sudu, přičemž se používá 2 až 15 % prostředku podle vynálezu v 20 až 1000 % vodné lázně, vztaženo na hmotnost usně. Zpracování je také možné nastříkáním kůže lázní obsahující prostředek podle vynálezu a další v koželužství obvyklé přísady, jako například prostředky pro maštění usní nebo laky, načež se provádí fixace reaktivní látky podle vynálezu tepelným zpracováním při teplotě 50 až 120 stupňů Celsia, popřípadě za tlaku, například v žehlicím lisu.

Velmi pohodlně se mohou usně zpracovávat prostředky podle vynálezu z horkých nebo studených vodných lázní na foulardech známých z textilního průmyslu, které se zavádějí v novější době v kožedělném průmyslu, dosud jen pro barvení usní.

Po impregnaci a odmačknutí se useň suší a tak, jak bylo popsáno pro impregnaci nastříkáváním, se provádí fixace při teplotě 50 až 120 °C.

Ve výjimečných případech, obzvláště teh-

dy, kdy jde o již hotové konfekcionované kožené výrobky, se může vodný roztok hydrofobačního prostředku podle vynálezu nanášet také nakartáčováním ručním nebo na kartáčovacím stroji, přičemž se pronikání disperze do nitra usně podporuje přísadou 0 až 50 % tak zvaného penetrátoru, což je například butyldiglykol, butylpentaglykol, dimethylformamid, dimethylsulfoxid atd. Po usušení se obvyklým způsobem při teplotě 50 až 120 °C fixuje za horka a přechodně slepený velur se kartáčuje tvrdým kartáčem v suchém stavu.

Useň, upravená způsobem podle vynálezu, má jemný povrch s příjemným omakem a ve srovnání s neupravenou usní podstatně sníženou schopnost přijímat vodu a silně snížený dynamický příjem vlhkosti.

Dále je významné, že se efekty dosažené upravovacím prostředkem podle vynálezu, projevují jak na rostlinně činěné, tak na chromočiněné usni, takže jsou použitelné se stejně dobrým výsledkem pro velurové usně různého původu, například pro kozinkový a vepřovicový velur, přičemž získaný povrch usní nevykazuje žádnou špekovitost, nýbrž dodávají veluru sametový omak a necitlivost proti hydrofilní špíně a proti vzniku skvrn, které mohou způsobovat vodné bezbarvé nebo zabarvené kapaliny, jako jsou například ovocné šťávy, červené víno, inkoust, krev atd.

Efekty, kterých se dosahuje na usních, mají velmi dobrou stálost při dalších zpracovatelských pochodech, proti působení vody, vodných detergenčních roztoků a při čištění organickými rozpouštědly.

Vedle obzvláště výhodných dosahovaných efektů při zpracování prostředky podle vynálezu mají tyto avivážní a hydrofobační prostředky vynikající skladovatelnost a stálost ve formě vodných roztoků. Dodatečně úprava podle vynálezu k aviváži a hydrofobaci usní, jakož také pro tento účel používané pomocné prostředky představují tudíž technicky obzvláště výhodnou kombinaci hodnotných vlastností a jsou z tohoto hlediska výhodnější než dosud známé prostředky.

Následující příklady objasňují způsob výroby a použití avivážních a hydrofobačních prostředků podle vynálezu, jakož také způsob výroby účinné látky — N-methylol-N'-alkylmočoviny obecného vzorce I, obsažené v prostředcích podle vynálezu.

Díly a procenta jsou v následujících příkladech míněny vždy hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

312 g (1 mol) N-oktadecylmočoviny se roztaví v atmosféře dusíku při teplotě 120 až 130 °C, smíchá se se 3 g triethanolaminu jakožto katalyzátoru a v průběhu 1 až 2 hodin se přidá 39 g (1,3 molu) paraformaldehydu. Přitom dochází za tepelného zbar-

vení k reakci za rozpuštění paraformaldehydu. Získaný surový produkt má teplotu tání 60 až 62 °C, po překrystalování z dioxanu má teplotu tání 67 až 69 °C. Výtěžek je 338 g.

Analýza: formaldehyd (vázaný)

vypočteno:

8,77 %, vztaženo na 1 mol, nalezeno

10,2 % ~ 1,16 mol —CH₂OH-skupin
volný formaldehyd méně než 0,1 %

Hodnoty NMR produktu, rozpouštědlo CDCl₃

3 H—CH₃ — skupina při 0,9 ppm

32 H—(CH₂) — skupiny při 1 až 2 ppm

2 H—CH₂—NH—C — při 3,2 ppm
||
O

2 H—NH—CH₂—O — při 4,5 ppm

3 H — pohyblivý

Příklad 2

a) 30 g N-methylol-N'-oktadecylmočoviny vyrobené způsobem popsaným v příkladu 1 se roztaví při teplotě 90 až 100 °C s 6 g reakčního produktu 2,4,6-tri-terc.butylfenolu, 9 mol ethylenoxidu a 1,5 g epoxidového vosku, vyrobeného oxidací α-olefinu s 30 atomy uhlíku. Pak se intenzivně míchá po dobu 20 minut rychlomíchadlem a pomalu se přidá 112,5 g teplé vody. Pak se míchá po dobu jedné hodiny při teplotě 60 až 70 °C a při teplotě lázně 20 až 30 °C.

Získaná emulze se vyznačuje vynikající stálostí při skladování.

Jestliže se použije pro přípravu emulze místo shora uvedeného reakčního produktu 2,4,6-tri-terc.butylfenolu s 9 moly ethylenoxidu stejného množství reakčního produktu z 2,4,6-tri-terc.butylfenolu s 25 moly ethylenoxidu, získá se produkt s extrémně krátkou skladovatelností, která odpovídá nejvýše jednomu dni. Místo 2,4,6-tri-terc.butylfenolu se může se stejným výsledkem také použít 2,4,6-tri-iso-butylfenolu nebo 2,4,6-tri-n-butylfenolu.

Podle následujících odstavců b) a c) se rovněž získají avivážní prostředky podle vynálezu, které mají vynikající užitkově technické vlastnosti, jako je licí schopnost, stálost emulze a účinnost.

b) 30 g reakčního produktu, získaného postupem popsaným v příkladu 1 se roztaví při teplotě 90 až 100 °C s 7,5 g reakčního produktu 1 molu oleylalkoholu s 10 moly ethylenoxidu a pomocí rychlomíchadla se vmíchá 112,5 ml teplé vody. Pak se dále míchá ještě po dobu jedné hodiny při teplotě 90 až 100 °C a pak se za pomalého ochlazování získaná emulze vymíchá na teplotu 20 až 30 °C.

c) Stejným způsobem je možné roztavit místo reakčního produktu oleylalkoholu s 10 moly ethylenoxidu stejné množství reakčního produktu oleylalkoholu s 8 moly ethylenoxidu nebo také z oleylalkoholu s 13 moly ethylenoxidu.

Příklad 3

47,8 g (0,2 molu) tetradecylisokyanátu se rozpustí v 280 ml technického toluenu a při teplotě 35 až 40 °C se zavádí 3,4 g (0,2 molu) plynného amoniaku až do alkalické reakce násady (hodnota pH měřena v systému toluen — voda a odpovídá 9,5).

Nyní se přidá 0,35 g N-dimethylethanolaminu, 23,08 g (0,3 molu) vodného 39% formaldehydového roztoku a 11,95 g reakčního produktu alkoholu loje s 14 moly ethylenoxidu. Pak se 4 hodiny zahřívá k varu pod zpětným chladičem a pak se na odlučovači vody oddělí 17 ml vody. Rozpouštědlo toluen se oddestiluje nejdříve za tlaku okolí a pak v dokonalém vakuu.

Teplota tání produktu je 47 až 49 °C.

Výtěžek: 72 g

Analýza: formaldehyd (vázaný)

nalezeno:

11,96 % ~ methylolační stupeň 1,5 počítáno na surový produkt s emulgátorem.

30 g získaného destilačního zbytku se roztaví při teplotě 60 až 70 °C a přidáním 120 ml horké vody se konečný obsah nastaví na 20 %.

Emulze stejných užitkově technických vlastností se získá, jestliže se místo oxyethylovaného alkoholu loje používá reakčního produktu syntetického alkoholu s 9 až 12 atomy uhlíku s 10 moly ethylenoxidu jakožto emulgátoru.

Příklad 4

80,75 g (0,25 molu) eikosylisokyanátu se rozpustí v 350 ml technického toluenu a při teplotě 50 až 60 °C se pomalu přidává 4,25 (0,25 molu) kapalného amoniaku v tlakové nádobě za míchání. Po době míchání 30 minut se izoluje N-eikosylmočovina.

Tento meziprodukt se převede v tříhrdlové baňce o obsahu 500 ml s míchadlem a teploměrem a se zpětným chladičem na suspenzi v 200 ml toluenu. Přidá se 31 g poloesteru kyseliny sírové reakčního produktu z 1 molu stearylalkoholu s 12 moly ethylenoxidu, 0,2 g N-methylmorpholinu a konečně 27 g (0,35 molu) vodného 39% formaldehydového roztoku. Pak se zahřívá k varu po dobu 4 hodin pod zpětným chladičem a nakonec se voda a rozpouštědlo oddestilují.

Získaná surová tavenina obsahující emulgátor se převede přísadou horké vody za

silného míchání rychlomíchadlem na 30% vodnou emulzi.

Stejným způsobem se ze shora popsaného meziproduktu a 200 ml toluenu za přidání 31 g poloesteru kyseliny sírové reakčního produktu z 1 molu stearylalkoholu s 12 moly ethylenoxidu, 58,7 g 70% sul-

fonovaného rybího oleje ($\text{\textcircled{R}}$ Derminollicker NBR, Hoechst AG), 0,2 g N-methylmorpholinu a 27 g (0,35 molu) 39% vodného roztoku formaldehydu vyrobí prostředek pro aviváž a hydrofobaci usně.

Tento přípravek se vyznačuje vynikající skladovatelností a vynikajícím způsobem zlepšuje omak usně, aniž se na hotovém výrobku projevuje tak zvaná špekovitost.

Příklad 5

140,4 g (0,4 molu) dokosylisokyanátu se rozpustí ve 400 ml xylenu a zavádí se 6,8 g (0,4 molu) plynného amoniaku až do alkalické reakce násady (hodnota pH, měřená v systému toluen — voda, je 9,2).

Přidá se 1,5 g triethanolaminu a nakonec ještě 34,6 g (0,45 molu) 39% vodného roztoku formaldehydu. Pak se vaří po dobu 4 hodin pod zpětným chladičem a nakonec se voda a xylene oddestiluje.

Výtěžek: 157 g surového produktu N-dokosyl-N'-methylolmočoviny

Analýza: formaldehyd (vázaný)

nalezeno:

7,6 % v souhlase s methylolačním stupněm 1,0.

100 g shora popsaným způsobem získané methyloldokosylmočoviny s methylolačním stupněm 1,2 se nataví při teplotě 80 až 85 °C a homogenně se roztaví s 5 g triethanolaminové soli poloesteru kyseliny sírové reakčního produktu oleylalkoholu a 13 molů ethylenoxidu a s 20 g reakčního produktu stearylalkoholu se 14 moly ethylenoxidu. Do této homogenní taveniny se za dobrého míchání rychlomíchadlem vmíchá 475 ml teplé vody o teplotě 70 až 80 °C.

Získá se emulze podle vynálezu k hydrofobaci a ke zlepšení omaku textilií a usní s vynikajícími užitkově technickými vlastnostmi.

Příklad 6

V následujících příkladech, které objasňují použití pomocných prostředků podle vynálezu v kožedělném sektoru, jsou procenta přidávaných množství vztažena na sušinu usně.

10 dochromovaných, východoindických kříženeckých oděvnických velurových usní s hmotností sušiny 2,6 kg se hněte na valše se 100 % vody, 2 % hydroxidu amonného a 0,1 až 0,2 % anionického emulgátoru

po dobu asi jedné hodiny. Pak se useň proplachuje vodou o teplotě 20 až 25 °C po dobu 5 minut a hněte se v činicím sudě s 100 až 200 % vody, 1 až 2 % amoniaku 25% a s 10 % pomocného prostředku popsaného v příkladu 2 po dobu jedné hodiny. Pak se celkové množství vody zvýší na 1000 % a zahřeje se na teplotu 60 až 70 °C.

V této lázni se useň jako obvykle barví anionickými barvivy, pak se okyselí kyselinou mravenčí, přičemž by množství kyseliny nemělo být menší než 2 %.

Useň se bez propláchnutí vloží na kozlík a pak se suší při teplotě 60 až 70 °C a nakonec se zpracovává po dobu 3 až 4 hodin v koželužském sudu.

Takto zpracovaná useň má hedvábný, hladký velurový omak a má dobrý lesk.

Nanesené kapky vody nepronikají u takto upravené usně v průběhu 4 hodin do usně ve srovnání s dobou pronikání 2 až 4 minuty u neupravené usně.

$$\% \text{ přijímání vody} = \frac{G_{\text{za mokra}} - G_{\text{za sucha}}}{G_{\text{za sucha}}} \cdot 100$$

$G_{\text{za mokra}}$ = hmotnost mokré usně

$G_{\text{za sucha}}$ = hmotnost suché usně

Příklad 7

20 půlek přechodně usušené chromočiněné velurové štípenky se suchou hmotností 60 kg se hněte ve valše s 1000 % vody o teplotě 35 °C, s 2 % 25% amoniaku a 0,2 až 0,4 % anionického emulgátoru po dobu asi jedné hodiny. Pak se useň proplachuje vodou o teplotě 20 až 25 °C asi 5 minut a pak se zpracovává 100 až 200 % vody, 1 až 2 % amoniaku 25%, 5 až 10 % pomocného prostředku vyrobeného způsobem popsaným v příkladu 3. Hodnota pH by měla být na konci zpracování 6 až 9. Po této době se přidá podle požadovaného odstínu 4 až 8 % práškového barviva a po době barvení 30 až 45 minut se objem lázně zvýší na 800 až 1000 %, zahřeje se na teplotu 60 až 70 °C a po dalších 30 minutách běžného zpracování se o sobě známým způsobem okyselí kyselinou mravenčí. Při tom by mělo množství kyseliny mravenčí odpovídat polovičnímu množství použitého barviva.

Upravená useň se bez vyplachování uloží po dobu 24 hodin na kozlík, pak se suší po dobu 60 až 70 minut a o sobě známým způsobem se konečně zpracuje.

Takto zpracovaná velurová štípenka má měkký sametový omak o dobrý lesk.

Doba pronikání nanesených kapek vody je 5 až 10 minut u neupravené usně a 2 až 3 hodiny u usně upravené. Dynamické přijímání vody, zjištěné kotoučkovým způsobem, se sníží z 80 až 100 % pro neupravenou useň na 20 až 30 % pro upravenou useň. Tento hydrofobační efekt se ještě mů-

Dynamické přijímání vody při kotoučkovém způsobu se ze 140 až 150 % pro neupravenou useň snižuje na 45 až 35 %.

Kotoučkovým způsobem se dynamické přijímání vody stanoví takto:

Ke stanovení se používá vždy srovnatelných kousků usně, které se podle možnosti vyříznou z usně v jednom místě.

Vyrazí se vždy tři kotoučky usně o průměru 20 mm. Rezné plochy kotoučků se vždy opatří nitrolakem, usuší se a každý kousek se jednotlivě zváží.

Nakonec se dají tři vzorky usně do třepačky o obsahu 500 ml, která obsahuje 250 ml demineralizované vody o teplotě 20 °C, a třepe se po dobu 15 minut v třepacím zařízení (frekvence protřepávání 180 min⁻¹).

Po protřepání se vzorky osuší filtračním papírem a zváží se.

Výpočet procentového přijímání vody:

že zvýšit přidáním hydrofobním domáštěním.

Příklad 8

10 půlek chromočiněné hovězí svrškové usně vlhké z postruhování o tloušťce 0,8 až 1 mm se o sobě známým způsobem neutralizuje, dočíní, barví a hydrofobně masť. Jakožto konečná úprava se do odkysele- né barvici a masticí lázně o teplotě asi 60 až 70 °C přidá 1 až 3 % v příkladu 5 popsaného pomocného prostředku podle vynálezu. Před přidáním tohoto pomocného prostředku se pomocný prostředek zředí vodou o teplotě 20 až 30 °C ve hmotnostním poměru 1 : 3 a 25% amoniakem se hodnota pH nastaví na 7,5 až 8,0.

V koželužském sudu se zpracovává po dobu 10 až 20 minut.

Po této době se upravená useň bez propláchnutí nanese na kozlík a o sobě známým způsobem se zpracování ukončí.

Tímto konečným zpracováním, které se může považovat za maštění povrchové reaktivním pomocným prostředkem podle vynálezu, se získá useň voskovitý, teplý povrchový omak a současně hydrofobní charakter.

Doba pronikání kapek vody se tímto konečným zpracováním zvyšuje z 1 až 2 minut na 1 až 2 hodiny.

Příklad 9

Chromočiněná, barvená a obvyklým způsobem konečně zpracovaná hovězí boxová useň pro čalounické nábytkářské účely se upravuje prostředkem složeným z termoplastického směsného polymeru a organic-

kého nebo anorganického pigmentu. Tento produkt se nanáší stříkací pistolí. K dosažení požadované odolnosti proti oděru a proti vodě se tato useň ještě přidavně zpracovává nánosem nitrolaků emulgovaných ve vodných systémech.

Do 100 g emulzního laku pro konečnou úpravu chromočiněné usně se vmíchá 10 až 20 g způsobem podle příkladu 3 vyrobeného pomocného prostředku, hodnota pH se 25% amoniakem upraví na 8,0 až 9,0 a pak se zředí 100 díly vody o teplotě 20 °C na koncentraci vhodnou pro nanášení stříkací pistolí. Po dvou operacích nastříkání se upravená useň suší a nakonec se žehlí na hydraulickém žehlicím lisu při teplotě 70 až 80 °C a za přetlaku 7,84 až 14,71 MPa.

Takto upravené usně jsou podstatně lepší než usně upravené stejným lakovým systémem, avšak bez přísady produktu podle příkladu 4, se zřetelem na odolnost proti oděru a proti působení vody.

Příklad 10

Normálně činná chromočiněná velurová štípenka (4 kg hmotnost pro hnětení) o

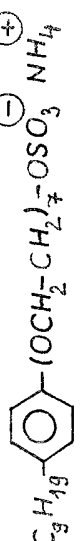
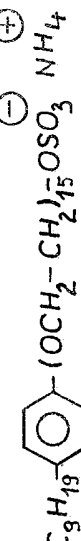
tloušťce 1,5 mm se zpracovává na průběžném několikaúčelovém stroji při teplotě 60 stupňů Celsia impregnační lázní obsahující 50 g/l emulze připravené způsobem popsaným v příkladu 2 a zpracovává se 20 g/l 70% sulfonovaného rybího oleje (^R Derminol Licker NBR, Hoechst AG). Doba průchodu strojem usně je 10 sekund při rychlosti pásu 3 m/min.

Po odmačknutí na příjem lázně 980 g se useň suší o sobě známým způsobem na vzduchu o teplotě 80 °C, na žehlicím lisu se fixuje za horka při teplotě 95 °C a za přetlaku 2,94 MPa po dobu 5 sekund a o sobě známým způsobem se brousí na rotujícím brousícím stroji brusným papírem o zrnění 220.

Získá se sametový velurový omak s příjemným „efektem poškrábání“ s dobrým odperlováním vody u zpracovaných materiálů.

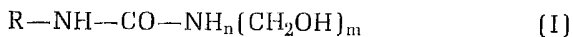
Při použití prostředků podle vynálezu, uvedených v následující tabulce, se mohou dosahovat na textilních materiálech nebo na usních stejným způsobem vynikající aviváže a hydrofobní efekty.

Účinná látka	Methylolové skupiny/molekula	Složky emulgátoru	% podíl	Hmotnostní poměr účinná látka/emulgátor/voda
N-oktadecyl-N'-methylolmočovina	1	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ - -CH ₂ (OCH ₂ -CH ₂) ₁₀ -OH	5	20 : 5 : 75
N-oktadecyl-N'-methylolmočovina	1,2	C ₉ H ₁₉ -C ₁₂ H ₂₃ {-OCH ₂ -CH ₂ } ₁₃ -OH	3	18 : 3 : 79
N-stearyl-N'-methylolmočovina	1,5	C ₁₇ H ₃₃ -CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ [⊖] Na [⊕]	1	22 : 1 : 77
N-stearyl-N'-methylolmočovina	1	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ - -CH ₂ (OCH ₂ -CH ₂) ₁₃ -OH	4,5	20 : 5 : 75
N-stearyl-N'-methylolmočovina	1,2	C ₁₇ H ₃₃ -CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ [⊖] Na [⊕] CH ₃ -(CH ₂) ₁₇ -(OCH ₂ -CH ₂) ₈ -OH CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₂ - -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₃ -OSO ₃ [⊖] HN [⊕] {CH ₂ - -CH ₂ OH} ₃	2,5	17 : 4,5 : 78,5
N-tetradecyl-N'-methylolmočovina	1,0	lojový alkyl-(OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ OH	2,0 1,0*	
N-hexadecyl-N'-methylolmočovina	1,3	C ₃ H ₁₉ -  -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₂ -OSO ₃ [⊖] NH ₄ [⊕] kokosový alkyl-(OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH	3,0	20 : 4 : 76
N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1,2	C ₄ H ₉ -  -(O-CH ₂ -CH ₂) ₁₀ -OSO ₃ [⊖] NH ₄ [⊕] CH ₂ -(CH ₂) ₁₅ -CONH-CH ₂ -CH ₂ - -SO ₃ [⊖] Na [⊕]	2,0	10 : 4 : 86
N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ - -CH ₂ (OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH CH ₃ -CH ₂ /14-16-CON-CH ₂ - CH ₃ -CH ₂ SO ₃ [⊖] NH ₄ [⊕]	2,5 2,5 1,0	20 : 5 : 75
N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1,0	C ₉ H ₁₉ -  -(O-CH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH	1,0	12,5 : 2 : 85,5

Účinná látka	Methylolové skupiny/molekula	Složky emulgátoru	% podíl	Hmotnostní poměr účinná látka/emulgátor/voda
N-dokosyl-N'-methylolmočovina	1,5	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$ $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{12}-\text{OH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$ $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{12}-\text{OSO}_3^-\text{NH}_4^+$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2/_{14}-\text{OH}$	2,5	18 : 4,5 : 77,5
N-stearyl-N'-methylolmočovina + + N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-$ $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2/_{14}-\text{OH}$	2,0 4	20 : 4 : 76
N-kokosový tuk-N'-methylolmočovina + + N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1,3	kokosový tuk- $(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{14}-\text{OH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	1,5 0,5	20 : 2 : 78
N-lálj-N'-methylolmočovina + + N-eikosyl-N'-methylolmočovina	1,2	$-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ lojový alkyl- $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$ lojový alkyl- $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{10}-$ $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$	2,0 0,5	15 : 2,5 : 82,5
N-oktadecyl-N'-methylolmočovina	1,4	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-$ $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$	1,0	22 : 2 : 76
N-stearyl-N'-methylolmočovina	1,2	C_9H_{19}  $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3^-\text{NH}_4^+$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2/_{14}-\text{OH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-$ $-\text{OSO}_3^-\text{NH}_4^+(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$	1,5 1,0	20 : 2,5 : 77,5
N-oktadecyl-N'-methylolmočovina	1,5	lojový alkyl- $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$ C_9H_{19}  $-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{OSO}_3^-\text{NH}_4^+$	0,5 0,5	24 : 1 : 75

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně 10 až 35 % sloučeniny obecného vzorce I,



kde znamená

R lineární nebo rozvětvenou alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 14 až 22 atomy uhlíku,

m číslo 1,0 až 1,5,

n číslo 2 → m,

0,5 až 10 % známého emulgátoru,

5 až 25 % známého likru a

25 až 89,5 % vody nebo s vodou mísitelného organického rozpouštědla.

2. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně

10 až 25 % sloučeniny obecného vzorce I, kde R, m, n mají význam uvedený v bodě 1,

1 až 5 % známého emulgátoru,

5 až 25 % známého likru a

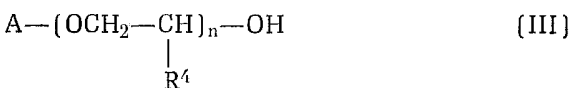
40 až 89,0 % vody nebo s vodou mísitelného organického rozpouštědla.

3. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodu 1, vyznačený tím, že z 0,5 až 10 % hmotnostních známých emulgátorů připadá 0 až 10 % hmotnostních na neionické emulgátory a 0 až 3 % hmotnostních na anionické emulgátory.

4. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodu 2, vyznačený tím, že z 1 až 5 % hmotnostních známých emulgátorů připadá 0 až 5 % hmotnostních na neionické emulgátory a 0 až 3 % hmotnostních na anionické emulgátory.

5. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že ve sloučenině obecného vzorce I znamená R stearylovou skupinu, alkylovou skupinu kokosového tuku, alkylovou skupinu loje nebo skupinu oleylovou.

6. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že jako neionické emulgátory obsahuje sloučeniny obecného vzorce III,



kde znamená

A lineární alkylovou nebo alkenylovou skupinu s 10 až 22 atomy uhlíku, alkylfenylovou skupinu s 6 až 12 atomy uhlíku v alkylovém podílu,

R⁴ atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku a n číslo 8 až 14.

7. Avivážní a hydrofobační prostředek pro kůži podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že jako neionické emulgátory obsahuje sloučeniny obecného vzorce III, kde znamená

A stearylovou skupinu, alkylovou skupinu kokosového tuku, alkylovou skupinu loje nebo oleylovou skupinu,

R⁴ atom vodíku a

n má význam uvedený v bodu 6.

8. Způsob výroby avivážního a hydrofobačního prostředku pro kůži podle bodu 1, vyznačený tím, že se

$$\frac{a \cdot M}{M + 30 m}$$

hmotnostních dílů močoviny obecného vzorce IV,



kde

R má v bodu 1 uvedený význam, s alespoň m-násobným molovým množstvím buď paraformaldehydu, přepočteno na formaldehyd, v tavenině, nebo vodného formaldehydového roztoku v přítomnosti s vodou nemísitelného inertního rozpouštědla v přítomnosti p hmotnostních dílů známých emulgátorů methyloluje za podmínek o sobě známých, popřípadě přítomné s vodou nemísitelné inertní rozpouštědlo se oddestiluje a zbytek se homogenizuje v plastickém nebo roztaveném stavu s (c - p) hmotnostními díly známých anionických emulgátorů, a s e hmotnostními díly známých likrů a posléze se přidá f hmotnostních dílů vody nebo s vodou mísitelného organického rozpouštědla za stálého míchání a opět se homogenizuje, přičemž platí, že

$$a + c + e + f = 100,$$

$$a = 10 \text{ až } 35,$$

$$c = 0,5 \text{ až } 10,$$

$$e = 5 \text{ až } 25,$$

$$f = 25 \text{ až } 89,5,$$

$$p \leq c.$$

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že z celkového množství 0,5 až 10 hmotnostních dílů známých emulgátorů připadá 0 až 10 hmotnostních dílů na neionické emulgátory a 0 až 3 hmotnostní díly na anionické emulgátory.