

1540/93

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

31018

Hidroxi-alkil-foszfin-származékok alkalmazása bőr előállításánál
ALBRIGHT & WILSON LIMITED, Oldbury, Warley, West Midlands

Nagy-Britannia

A bejelentés napja: 1992. 09. 25.

Elsőbbsége: 1991. 09. 27. (9120652.4) Nagy-Britannia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB92/01769

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/06249

64399

K I V O N A T

Egy vagy több $[HORPR'nOm]xXy$ általános képletű hidroxil-alkil-foszfin-származéknak - a képletben

R jelentése 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, az R' szubsztituensek lehetnek azonosak vagy különbözőek, és jelentésük 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, vagy -ROH általános képletű csoport,

X jelentése olyan anion, amelynek révén a vegyület legalább gyengén oldódik vízben,

x jelentése X-hez tartozó vegyértékkötés,

n értéke 2 vagy 3,

m értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $(m+n)$ 2 vagy 3, és

y értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $(n+y)$ 2 vagy 4 - vagy egy vagy több vízben legalább gyengén oldódó kondenzátumának az alkalmazása, oly módon, hogy a vegyületeket nyersbőrön, kikészített bőrön alkalmazzák előcserzési vagy kikészítési művelet során.

W

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

31018

64399

1540/93

KÉPVISELŐ:

DANUBIA SZABADALMI ÉS

VÉDJEGY IRODA KFT

BUDAPEST

NR05-C44C 1/08

C44C 1/00

A

Hidroxi-alkil-foszfin-származékok alkalmazása bőr előállításánál

ALBRIGHT & WILSON LIMITED, Oldbury, Warley, West Midlands

Nagy-Britannia

Feltalálók:

MATTHEWS, Nigel, Steven,

Worcester, Hereford and Worcester

LLOYD, Graham, Robert,

Brewood, Staffordshire,

Nagy-Britannia

A bejelentés napja: 1992. 09. 25.

Elsőbbsége: 1991. 09. 27. (9120652.4) Nagy-Britannia

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/GB92/01769

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/06249

77445-1704-SZŐ/KmO

A találmány tárgyát hidroxil-alkil-foszfin-származékoknak bőr előállításánál történő alkalmazása képezi.

Az állati bőrok, amelyek túlnyomórészt proteinekből állnak, mikroorganizmusok, valamint autolízis hatására bomlanak. A bőroknek a nyers bőrokhöz viszonyított nagyobb mechanikai, kémiai és biológiai stabilitása a cserzési műveletnek, valamint a különböző kikészítő eljárásoknak az eredménye, amik által a bőrok a fogyasztó számára elfogadható állapotba kerülnek. A cserzési eljárások általában három különböző eljárásra oszthatók, mégpedig az előcserzésre, a cserzésre és a kikészítésre. Az eljárások kémiai komplexitása következtében a különböző eljárásokban alkalmazott anyagok rendkívül különböznek kémiai szerkezetükben és mechanikai stabilitásukban. Így például a friss bőr víztartalma lehet 80 %, ugyanakkor a kezelt bőr víztartalma mintegy 40 %-ra csökken, a kikészített bőr nedvességtartalma pedig mintegy 10 - 15 %. Így tehát nehéz az egyes lépésekben alkalmazható reagensek megválasztása, például sok energiát fektetnek a szintetikus cserzőszerek kifejlesztésére a szokásos króm vagy növényi eredetű cserzőszerek helyett. Az ilyen szintetikus cserzőszerek kiválasztását nagyrészt a gyakorlati tapasztalatok alapján végezték, mivel hatásmechanizmusuk alig ismert.

A kölcsönhatások magyarázata érdekében különböző jelenségeket, így az elektrovalenciát, a sóképzést és fizikai abszorpciót vették figyelembe. A kérdéses anyagban általában kémiai keresztkötéseknek kell létrejönnie, ami polimerizációt jelent, így az anyag a zsugorodással szemben hidrotermikus sta-

bilitással rendelkezik, ami szükséges például a kikészített termékek esetén, valamint abból a szempontból, hogy a cserzési eljárás különböző lépései alatt az anyag ne károsodjon a vízzel való érintkezés során, emellett az így előállított anyagokon jobban rögzítődik az olyan anyag, amit például a cserzést követő kikészítési műveletekben visznek fel.

A friss és nyers bőrt általában sózzák vagy sóoldatba merítik, így őrzik meg ezeket a cserzést megelőző tárolás során, bár bizonyos cserzési műveletek közvetlenül a friss bőrön végezhetők.

A bőroket általában tisztítják és kaparják az idegen anyagok eltávolítására, majd zsírtalanítják őket oldószerrel, így paraffinnal vagy előnyösen a biztonságossági és környezetvédelmi szempontból vizes zsírtalanító oldatban történő melegítéssel. Ez utóbbi említett oldat általában sóoldatot tartalmaz, de a bőr sóoldatban történő melegítés során hajlamos zsugorodásra. Ennek, azaz a zsugorodásnak az elkerülése céljából a zsírtalanító oldathoz általában glutáraldehidet adnak.

A fő művelet, amely maga a cserzési lépés, során a bőrt különböző cserző anyagokkal, így növényi cserzőanyagokkal, ásványi cserzőanyagokkal, így króm- vagy molibdénsókkal, különböző szintetikus szerves cserzőanyagokkal, vagy ezek kombinációjával érintkeztetik.

A cserzést követően általában a cserzett bőrön finist alkalmaznak. Ez egy térhálósítható polimer, például semleges polimer, így kazein, vagy szintetikus polimer, így poliuretán. A finist végül térhálósítószer alkalmazásával térhálósítják. A

kazein finiseket eddig például formaldehiddel vulkanizálták.

A formaldehyd problémákat okoz toxikológiai és környezetvédelmi szempontból, és így alkalmazása korlátozott. Azok az anyagok, amelyeket eddig formaldehyd helyett javasoltak, mind drágábbak és kevésbé hatásosak. Találmányunk lényeges tárgyát képezi ezért a formaldehydnek hatásos és környezetkímélő helyettesítése a cserzést követő műveletekben, így a finisek térhálósításánál és különösen a kazein finisek térhálósításánál.

Találmányunk tárgyát képezi továbbá a glutáraldehydnek, mint zsugorodás-gátlónak az előcserzési műveletek, így a zsírtalanítási művelet során történő helyettesítése.

Találmányunk tárgyát képezi továbbá újabb térhálósítószereknek, így az eddig bőrökön szintetikus polimer finisek térhálósítására alkalmazott aziridinnek alternatív alkalmazása.

Javasolták például (3 104 151 és 2 992 897 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) tetrakisz-hidroximetil-foszfónium-kloridnak fenolokkal és különböző háromértékű nitrogénatomot tartalmazó szerves vegyületekkel együtt cserzőanyagként való alkalmazását. Ezek a javasolt kombinációk azonban a gyakorlatban nem voltak alkalmazhatók, a hidroxialkil-foszfínvegyületeket pedig sohasem alkalmazták a cserző iparban.

Azt tapasztaltuk, hogy hidroxialkil-foszfín-származékok és foszfónium-sók alkalmazhatók kémiai térhálósítószerként, különösen glutáraldehydnek az előcserzési folyamatban történő helyettesítésére, továbbá a cserzést követően a bőrökön alkalmazott finisek térhálósítószerként.

Hidroxi-alkil-foszfónium-vegyületeket több éve alkalmaznak tűzálló textiliák előállításánál. Ezek az anyagok környezeti szempontból elfogadhatóak, gyorsan degradálódnak és alacsonyabb a toxicitásuk az állatokkal és növényekkel szemben, mint a formaldehidé.

Találmányunk tárgyát képezi a $[HORPR'nOm]_xX_y$ általános képletű hidroxil-alkil-foszfin-származékoknak vagy ezek vízben legalább gyengén oldódó kondenzátumainak az alkalmazása bőrök-nél, nyersbőröknél az előcserzési vagy kikészítési műveletekben. A képletben

- R jelentése 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, az R' szubsztituensek lehetnek azonosak vagy különbözőek, és jelentésük 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, vagy -ROH általános képletű csoport,
- X jelentése olyan anion, amelynek révén a vegyület legalább gyengén oldódik vízben,
- x jelentése X-hez tartozó vegyértékkötés,
- n értéke 2 vagy 3,
- m értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy (m+n) 2 vagy 3, és
- y értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy (n+y) 2 vagy 4.

Találmányunk előnyös megvalósítási módját képezi nyers vagy előtérhálósított bőröknek a cserzést megelőzően történő kezelése szolgáló eljárás, amely szerint a bőrt vagy a nyersbőrt vizes zsírtalanító oldattal érintkeztetjük, ahol ez az oldat az előzőekben ismertetett hidroxil-alkil-foszfin-származékokat tartalmazza.

Találmányunk második előnyös megvalósítási módját eljárás képezi a cserzett bőr kikészítésére, amely szerint a bőrön egymás után térhálósítható polimer finist és térhálósítószer alkalmazunk, és a térhálósítószer az előzőekben ismertetett hidroxil-alkil-foszfin-származék.

A foszfin-vegyület kettő vagy több foszforatomot tartalmazhat, ezek számát az korlátozza, hogy a foszfin-vegyület vízoldhatósága 25 °C hőmérsékleten legalább 0,5 g/liter kell legyen. A foszfin-vegyületek legalább egy hidroxil-alkil-csoportot tartalmaznak általában egy foszforatomra számítva, előnyösen legalább két hidroxil-alkil-csoportot tartalmaznak foszforatomonként. A hidroxil-alkil-csoportok általában előnyösen az ROH általános képletnek felelnek meg, ahol R jelentése a megadott. A foszforatomokhoz kapcsolódó csoport vagy csoportok megfelelnek a -R-, -R-O-R- vagy -R-NH-R- vagy -R-R"-R- általános képleteknek, ahol R jelentése a megadott, és R" jelentése di- vagy poliamidból vagy di- vagy poliaminból, így karbamidból, dician-diamidból, tiokarbamidból vagy guanidinból a nitrogénatomhoz kapcsolódó két hidrogénatom eltávolításával képzett csoport. A foszforatomonként kettő vagy több, például három hidroxil-alkil-csoportot tartalmazó vegyületek előállíthatók a foszforatomhoz kapcsolódóan három vagy négy hidroxil-alkil-csoportot tartalmazó vegyületeknek, például $[HOR PR_nOm]_y$ vagy $R''H_2$ általános képletű vegyületnek, így karbamidnak az önkondenzációja útján. A kondenzációs reakció lefolytatható 40 - 120 °C hőmérsékletre való melegítéssel.

A foszfin-vegyület előnyösen csak egy foszforatomot és

három vagy négy hidroxil-alkil-csoportot, különösen hidroxil-metil-csoportot tartalmaz. Az ilyen típusú vegyületeket foszfinnak aldehiddel, általában formaldehiddel, vagy ketonnal ásványisav, általában sósav, kénsav vagy foszforsav jelenlétében történő reagáltatásával állítjuk elő. A megoszlási arányoktól függően a termék lehet trisz-hidroxil-alkil-foszfin vagy tetrakis-hidroxil-alkil-foszfónium-só, bár ez utóbbi vizes lúgos körülmények között két foszforatomot és ROR hidat tartalmazó dimer vegyülettel és/vagy a foszfin-oxiddal az elsőként említett vegyületté hajlamos átalakulni. A foszfor-vegyület pH-értéke általában 1 - 6, 75 tömeg%-os vizes oldatban.

Az olyan foszforvegyületek, amelyekben egy vagy több R csoport alkilcsoport, előállíthatók a megfelelő alkil-helyettesített foszfin-származékokból aldehiddel vagy ketonnal. A habosodás elkerülése céljából az alkil- vagy alkenil-csoportok legfeljebb 4 szénatomosak. Az egy vagy két, legfeljebb 24 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoportot molekulánként tartalmazó vegyületek olyan esetekben alkalmazhatók, ahol a habosodás nem jelent problémát.

A hidroxil-alkil-foszfin-vegyület előnyösen trisz(hidroxil-metil)-foszfin vagy prekursora, vagy legelőnyösebben tetrakis(hidroxil-metil)-foszfónium-só. Különösen előnyös a tetrakis(hidroxil-metil)-foszfónium-szulfát, -klorid, -bromid és -foszfát. X jelenthet bármilyen kompatibilis aniont, így nitrát-, fluorid- vagy foszfonát-aniont, így aceto-difoszfonát-, amino-trisz(metilén-foszfonát)-, etilén-diamin-tetrakis(metilén-foszfonát)- vagy dietilén-triamin-pentakisz(metilén-

foszfónát)-aniont, kondenzált foszfát-aniont, így pirofoszfát-, metafoszfát-, tripolifoszfát- vagy tetrafoszfát-, továbbá klorát-, klorit-, nitrit-, szulfit-, foszfit-, hipofoszfit-, jodid-, borát-, metaborát-, piroborát-, fluoborát- vagy karbonát-aniont vagy szerves aniont, így formiát-, acetát-, benzoát-, citrát-, tartarát-, laktát-, propionát-, butirát-, etilén-diamin-tetraacetát-, para-toluol-szulfonát-, benzol-szulfonát-aniont vagy felületaktív aniont, így alkil-benzol-szulfonát-, alkil-szulfát- vagy alkil-éter-szulfát-aniont.

A találmányunk értelmében az említett vegyületek alkalmazhatók nyers bőrökhöz, így például sertésbőr, birkából, szarvasmarhából, kecskéből, hüllőkből, madarakból vagy halakból származó bőrökhöz nyers állapotban, vagy különösen sózott vagy pácolt (például sóoldatban) állapotban. Az említett vegyületeket a felsorolt anyagokon alkalmazhatjuk a vizes zsírtalanítási eljárást megelőzően vagy ezzel együtt, vagy pedig a cserzési eljárást megelőzően.

Cserzőanyagként bármilyen cserzőanyag használható, így például használhatók növényi cserzőanyagok, például mimózából készült cserzőanyag, ásványi cserzőanyagok, így króm cserzőanyagok, például 25 % króm-trioxidot tartalmazó 8 % krómtartalmú porok, alacsony krómtartalmú cserzőanyagok, például 25 % króm-trioxidot tartalmazó 4 % krómtartalmú porok, titán-alumínium-komplex cserzőanyagok, gyanta cserzőanyagok, így melamin cserzőanyagok vagy a felsorolt cserzőanyagok közül kettőnek vagy többnek a kombinációja, amelyeket alkalmazhatunk együtt vagy pedig egymást követően.

A találmányunk szerint a szubsztrátum különösen előnyösen cserzett bőr, amelyen térhálósítható finist, így kazein finist, vagy szintetikus finist, így fluor-szénhidrogén vagy poliuretán finist alkalmazunk.

A találmányunk egy előnyös kiviteli módja szerint nyers bőrt, például birkabőrt vagy különösen a cserzést követően előzetes kezelésnek alávetett (általában merítéssel, meszezéssel, szőrtelenítéssel, és végül ismert eljárások szerinti pácolással) bőrt érintkeztetünk a zsírtalanító oldattal. Ez az oldat általában sóoldat, amely 2 %-tól a telítési mennyiségig terjedő mennyiségű sót, így például 3 - 10, általában 5 - 9 tömeg% nátrium-kloridot tartalmaz. A találmányunk szerint alkalmazott zsírtalanító oldat tartalmaz hidroxil-alkil-foszfin-vegyületet is, különösen tetrakisz-(hidroximetil)-foszfónium-sót, például tetrakisz-(hidroximetil)-foszfónium-szulfátot. A hidroxil-alkil-foszfin-vegyület (például tetrakisz-(hidroximetil)-foszfónium-szulfát) a vizes oldatban 0,2 - 20 tömeg%, különösen 0,5 - 12 tömeg%, előnyösen 1 - 9 tömeg% mennyiségben van jelen. A zsírtalanító oldat tartalmazhat adalékanyagot is, így detergenst, és nedvesítőszeret, különösen nemionos detergenst, 1 - 10, például 6 tömeg% mennyiségben.

A találmányunk szerinti eljárásban a zsírtalanító oldat pH-értékét a lehetőség szerint alacsonyan tartjuk (bár az alacsony pH-érték révén csökkenhet a kezelt zsírtalanított bőr zsugorodási hőmérséklete), így például pH-értéke 1-9, különösen 3,5 és 8, előnyösen 4,0 és 6,5 közötti, például 4,5.

A találmányunk szerint legelőnyösebben a vizes zsírtalanító

oldat pH-értékét egymást követő lúg-részletekkel, így oldható alkálifém- vagy alkáliföldfém-karbonáttal vagy -hidrogén-karbonáttal, például nátrium-hidrogén-karbonáttal 1 és 10, például 1 és 2 tömeg% közötti mennyiségű lúggal állítjuk be.

A hidroxil-alkil-foszfin-vegyületet bevihetjük kezdetben a vizes zsírtalanító oldatba. Legelőnyösebben a hidroxil-alkil-foszfin-vegyületet, például a tetrakis(hidroximetil)-foszfónium-szulfátot külön komponensként adagoljuk be, miután a nyersbőrt és a vizes zsírtalanító oldatot tartalmazó reakcióelegy pH-értékét 4 és 8, különösen 4 és 6,5 közé, például 4,5-re állítottuk be. Általában a reakcióelegyet folyamatosan keverjük a bőr jó feldolgozásának céljából, például 1 - 2 órán át 10 és 40 °C közötti hőmérsékleten, például 25 °C hőmérsékleten.

Hosszabb feldolgozási időt és magasabb hőmérsékletet előnyösen nem alkalmazunk, mivel így a bőr túlkezelése következik be, ami a kikészített cserzett termék nyírószilárdságának a csökkenését eredményezi. A bőrt általában meleg vízzel, például 50 - 60 °C hőmérsékleten mossuk, míg a mosófolyadék zsírmentes.

A találmányunk egy másik különösen előnyös módja szerint a hidroxil-alkil-foszfin-vegyületnek a hatásos mennyiségét, különösen a tetrakis(hidroximetil)-foszfin-só 1 - 10 %-os vizes oldatát, például 2 - 7,5 %-os, különösen 2,5 %-os vizes oldatát alkalmazzuk szórással a cserzett szárított bőrön, amelyen azután a térhálósítható finist alkalmazzuk (ismert módon), különösen előnyösen pigmentált vagy nem pigmentált kazeint vagy térhálósítható gyantát, így poliuretánt használunk. A kapott bőrt

ezután szárítjuk, például egy éjszakán át szobahőmérsékleten, vagy megemelt hőmérsékleten (az eljárás sikeressége szempontjából ez lényegtelen) rövidebb ideig, így például 60 °C hőmérsékleten 20 percig.

A találmány szerint alkalmazott hidroxil-alkil-foszfin-származékokat a finisbe is beépíthetjük annak a megfelelő szubsztrátumon való alkalmazását megelőzően, de ez a lehetőség bizonyos szintetikus finisek esetén nem követhető.

A találmányunk szerint a hidroxil-alkil-foszfin-vegyületeket a szubsztrátum, például a bőr felületén after-spray formájában alkalmazzuk.

A találmányunk szerinti készítmények tartalmazhatják a hidroxil-alkil-foszfin-vegyületeket, vagy ezeknek folyékony oldószerben készített oldatait vagy emulzióit nyomás alatti tartályokban.

A készítmények tartalmazhatnak egyéb kémiai térhálósítószert vagy szinergetikus hatású anyagot, emulgeálószer, felületaktív anyagot, nedvesítőszert és habszabályozó szert.

A találmányunk szerint alkalmazott hidroxil-alkil-foszfin-vegyületek jól használhatók előcszerzőszerként a pácolt birka-bőr vizes zsírmentesítését megelőzően a hidrotermikus stabilitás növelésére, és így alkalmazhatók a glutáraldehid helyett, nincsen a zsír eltávolítással kapcsolatban káros hatásuk, és különösen after spray-ként alkalmasak a bőröknél alkalmazott kazein finisek térhálósítására, így helyettesíthető velük a formaldehid, nincsen káros hatásuk a készített bőrök kopásállóságára és adhéziójára.

Találmányunkat a továbbiakban a példákkal mutatjuk be. A THPS jelölés tetrakisz(hidroxi-metil)-foszfónium-szulfátot jelent, a százalékokat a teljes oldat tömegére vonatkoztatjuk.

1. példa

THPS-sel végzett vizes zsírtalanítás

Birkabőr darabokat a következő ismert eljárásoknak vetünk alá:

1,0 liter szobahőmérsékletű vízből

450 g mészből és

150 g nátrium-szulfitból

álló elegyből fél litert viszünk fel a bőr mindkét oldalára. A húsoldali részt svédoljuk, 5 órán át állni hagyjuk, a gyapjút lehúzzuk, a bőrt ismét lemérjük, majd a kapott bőrt 100 % vizet, 1 % meszet és 1 % nátrium-szulfidot tartalmazó elegyben hagyjuk egy éjszakán át, ezt követően 100 % szobahőmérsékletű vizet és 2 % sót tartalmazó eleggyel mossuk 5 percig, majd 5 %-os ammónium-szulfát-oldatban hagyjuk állni 30 percig, ezután 100 % vizet adunk hozzá, 1 órán át állni hagyjuk, míg pH-értéke 8,7 lesz. Ezután 100 % 35 °C hőmérsékletű vizet és 0,1 % pankreol IQA márkanevű proteolitikus enzim rendszert tartalmazó elegyet alkalmazunk 1 órán át, majd 10 percig hideg vízzel mossuk a bőrt, ezután 100 % szobahőmérsékletű vizet és 10 % sót tartalmazó elegyet alkalmazunk 10 percig, majd 1 % hangyasavat (vízzel 1:10 arányban hígított) és 0,5 % kénsavat (1:10 arányban hígított vízzel) alkalmazunk. Az így kapott csávázott bőrt zsírtalanítási eljárásnak vetjük alá a következők szerint: 40 % 25

°C hőmérsékletű vizet, 8 % sót, 6 % SANDOZIN NI márkanevű nem-ionos detergenst 30 percig állni hagyunk, hozzáadunk 2 % nátrium-formiátot, az elegyet 15 percig állni hagyjuk, hozzáadunk 3 részletben 1,2 % nátrium-hidrogén-karbonátot, 15 percenként egy-egy részletet adagolva, az utolsó adagolás után a pH-érték 4,55. Ezután az elegyet 30 percig állni hagyjuk, hozzáadunk 1 %-os vizes THPS-oldatot (75 %), az elegyet 45 percig állni hagyjuk, majd hozzáadunk 1,2 % nátrium-hidrogén-karbonátot 3 részletben, egy-egy részletet 15 percenként adagolva. A pH-érték a 2. adagolás után 4,6, a 3. adagolás után 6,2.

A bőrt lecsepegtetjük, 53 °C hőmérsékletű vízzel mossuk, 30 percig állni hagyjuk, és a folyamatot ötször ismételjük, amíg a mosófolyadék zsírmentes.

Összehasonlítási célból a zsírtalanítást elvégezzük ugyanúgy, mint ahogy az előzőekben leírtuk, de THPS helyett 3 % RELUGAN GTW glutáraldehidet és paraffint használunk a következők szerint:

Paraffinos vízmentesési eljárás

100 % 35 °C hőmérsékletű paraffint alkalmazunk 1 órán át, a bőrt lecsepegtetjük, 100 % 35 °C hőmérsékletű vizet, 10 % sót és 1 % nemionos detergenst alkalmazunk 30 percen át, ismét lecsepegtetjük a bőrt, majd a detergenses mosást négyszer ismételjük.

A kezelt zsírtalanított mintákat ezután vizsgáljuk a hőmérséklet hatására bekövetkező zsugorodás és zsíreltávolítás szempontjából. Az eredményeket az 1. és 2. táblázatban tüntetjük fel.

1. táblázat

Zsírtalanítási eljárás hatása a zsugorodási hőmérsékletre

Kezelés	Zsugorodási hőmérséklet °C			
	Végső pH érték	Teljes anyag	Barka	Húsoldal
Paraffin	-	68	-	-
THPS	6,6	77	79	76
Glutáraldehid	6,5	82	83	82

2. táblázat

Zsíreltávolítás analízise illesztett bőrön (másodlagos eredmény)

Kezelés	THPS	Glutáraldehid	Paraffin
Zsírtartalom a bőrben zsírtalanítás után (%)	5,1	5,1	5,1
átlagos zsíreltávolítás (%)	66	64	67

Az eredmények azt mutatják, hogy az adott körülmények között a THPS-sel végzett zsíreltávolítás a glutáraldehydes, illetve paraffinos kezeléssel egyenértékű.

Minden kezelésből származó mintát ezután a szokásos krómos cserzési eljárásba visszünk, és vizsgáljuk nyírószilárdságukat. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

3. táblázat

Különböző zsírtalanítási eljárással nyert krómos cserzésnek alávetett bőrök nyírószilárdsága

Nyírószilárdság (kg/mm ²)			
Előkezelés	Gerincoszlopra merőlegesen	Gerincosz- loppal	Átlag
		párhuzamosan	
Kontroll*	5,23 ± 0,51	5,85 ± 1,88	5,55 ± 1,20
Glutáraldehyd	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

* Zsírmentesített paraffin

Az eredmények azt mutatják, hogy a kezelések között nincs lényeges különbség, bár mindkét esetben az eredmények gyengébbek, mint a kontrollnál kapott eredmények, a nyírószilárdság általában minden cserzési eljárás esetén csökken. Az eredményekből az a következtetés vonható le, hogy a THPS-nek nagyobb

a hatása a nyírószilárdságra, mint a glutáraldehidnek. A zsugorodási hőmérsékletben fellépő különbségek a szokásos krómos eljárásnál minimálisak, és a kialakult szín is megfelelő a paraffinos zsírtalanítási kontrollhoz viszonyítva.

2. példa

Kazein rögzítése THPS-sel

A következő kísérleteket végezzük:

1) Bőrtípus -

krómmal cserzett birkabőr

növényi cserzőanyaggal cserzett borjúbőr

2) Pigmentálás -

pigmentált

nem-pigmentált kazein finish

3) Rögzítés

0,2, 5 és 10 %-os vizes THPS oldat, 10 %-os formaldehid kontroll,

4) Szárítási hőmérséklet fixálás rögzítés után -

szobahőmérséklet,

20 perc 60 °C hőmérsékleten.

Az eljárás

A bőrmintákat két réteg A keverékkel szórjuk be, majd szárítjuk, és ismét beszórjuk két réteg B keverékkel, és szárítjuk.

	Keverék	
	A	B
Earnshaw paste top (kazein kötőanyag 14 % szilárdanyag tartalom)	70	70
Earnshaw PPE white (anatáz titán-dioxid pigment, 52 % szilárdanyag tartalom)	10	0
Víz	70	70

A rögzítést gyenge spray bevonatként alkalmazzuk és szárítjuk 60 °C hőmérsékleten 20 percig, vagy pedig hagyjuk szobahőmérsékleten megszáradni. A nem pigmentált mintákat a B keverék felhasználásával készítjük. Minden mintát 20 °C hőmérsékletű 65 % relatív nedvességtartalmú térben tartunk 2 napig, majd fényesítjük és 1 hétig a vizsgálat előttiékkal azonos körülmények között tároljuk. A kiértékelés során vizsgálunk bármilyen sárga elszíneződést, szagot és nedves dörzsszilárságot.

Eredmények

Egyik minta sem mutatott sem elszíneződésre hajlamot, vagy nem volt észrevehető szaga. A nedves dörzsölések száma a szürke skála szerint 3 (SLF 5), a rögzítés nélküli minták nyolc nedves dörzsölést nem bírnak ki, míg a THPS-sel vagy formaldehiddel rögzített minták >1024 nedves dörzsölést is elviselnek.

A szárítási hőmérséklet nem eredményezett különbséget a

mintákban.

Az eredmények azt mutatják, hogy a THPS 2,5 %-ban alkalmazva rögzíti a kazeint, mégpedig 10 % formaldehiddel ekvivalens minőségben.

3. példa

Kazein készítmények

Kereskedelmi kazein termékeket alkalmazunk bőrökön THPS-sel, illetve formaldehiddel végzett utókezeléssel egyidejűleg. Növényi cserzőanyaggal cserzett kecskebőr mintákat a következőkben ismertetett termékekkel (Earnshaws) finiselünk, a termékek tulajdonságát a 4. táblázatban ismertetjük.

- 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

A finis két pigmentált alaprétegből és két felső rétegből áll.

Minden mintát utókezelünk a következő módon:

- 1) nincs fixálás
- 2) 5 %-os, 70 % aktív THPS tartalmú oldat, és minimális mennyiségű anionos felületaktív anyag
- 3) 10 %-os formaldehid

A mintákat az inkubátorban 1 hónapon át 60 °C-on végzett mesterséges öregítés előtt és után vizsgáljuk nedves dörzsöléssel szembeni ellenállásra.

Az eredményeket a 4-6. táblázatban mutatjuk be.

Minden esetben a THPS-sel kapott eredmények jobbakk vagy ekvivalensek a formaldehiddel kapott eredményekkel.

4. táblázat
A kazein kötőanyagok fajtái

Kazein	Név	Tulajdonság (5 % szilárd anyag kötőanyag tartalommal szórásra alkalmazzuk)
1.	Lustre	Lágy kazein és viasz
2.	Plating season	Lágy pasztikált kazein és szilikon
3.	Paste top	Általános kazein kötőanyag
4.	Binder 1079	Pasztikált kazein, lágy kellemes kezelésű
5.	Glazing Binder	Kemény pasztikált kazein, nem ajánlott egyedüli alkalmazásra
6.	Hard Binder	Kemény kazein, nem ajánlott egyedüli alkalmazásra
7.	Top Finish GP	Közepes keménységű kazein és sellak és viasz
8.	7% Paste Top	Általános kazein kötőanyag 7 % szilárdanyag tartalommal

5. táblázat

Nedves dörzsölési szilárdság (a dörzsölések száma a szürke skálán 3 érték eléréséhez)

Kazein kötőanyag	Név	Kontroll	10 % form- aldehid	5 %-os THPS oldat (70 % ható- anyag)
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

6. táblázat
Fényességi jellemzők

Kazein kötőanyag	Név	Kontroll	10 % form- aldehid	5 %-os THPS oldat (70 % ható- anyag)
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	****	****	****

* nem vizsgáltuk

** éppen megfelelő

*** kívánnivalót hagy maga után

**** megfelelő

Szabadalmi igénypontok

1. Egy vagy több $[HORPR'nOm]xXy$ általános képletű hidroxil-alkil-foszfín-származéknak - a képletben
 R jelentése 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport,
az R' szubsztituensek lehetnek azonosak vagy különbözőek, és
jelentésük 1 - 24 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport,
vagy $-ROH$ általános képletű csoport,
 X jelentése olyan anion, amelynek révén a vegyület legalább
gyengén oldódik vízben,
 x jelentése X -hez tartozó vegyértékkötés,
 n értéke 2 vagy 3,
 m értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $(m+n)$ 2 vagy 3,
és
 y értéke 0 vagy 1, azzal a megkötéssel, hogy $(m+y)$ 2 vagy 4 -
vagy egy vagy több vízben legalább gyengén oldódó kondenzátumá-
nak az alkalmazása, azzal jellemezve, hogy a vegyületeket nyers-
bőrön, kikészített bőrön alkalmazzuk előcserzési vagy kikészí-
tési művelet során.
2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás azzal jellemezve,
hogy az alkil- vagy alkenil-csoportok 1 - 4 szénatomosak.
3. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás azzal jellemezve,
hogy y értéke 1 és m értéke 0.
4. A 3. igénypont szerinti alkalmazás azzal jellemezve,
hogy mindegyik R^1 csoport jelentése $-ROH$ általános képletű
csoport.
5. A 4. igénypont szerinti alkalmazás azzal jellemezve,

hogy R jelentése metilénecsoport.

6. Az 5. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-vegyület trisz(hidroxil-metil)foszfin vagy tetrakis-(hidroxil-metil)-foszfónium-só.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy X jelentése szulfát-, klorid- vagy foszfát-anion.

8. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, azzal jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-származék legalább két foszfor-atomot és legalább egy hidroxil-alkil-csoportot tartalmaz molekulánként, és oldhatósága vízben legalább 0,5 g/liter 25 °C hőmérsékleten, és úgy állítjuk elő, hogy az adott képletű vegyületet önmagában vagy karbamid, dician-diamid, tiokarbamid vagy guanidin jelenlétében kondenzáljuk.

9. Készítmény nyers vagy különösen előtérhálósított nyersbőrök cserzés előtti kezelésére, azzal jellemezve, hogy a készítmény vizes zsírtalanító oldatot tartalmaz, amely az 1. igénypont szerinti hidroxil-alkil-foszfin-származékot tartalmazza.

10. A 9. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a vizes zsírtalanító oldat sóoldat, amely 2 tömeg% és a telítési koncentráció közötti, különösen 3 - 10 tömeg%, különösen előnyösen 5 - 9 tömeg% nátrium-kloridot tartalmaz.

11. A 9. vagy 10. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-származék tetrakis-(hidroxil-metil)-foszfónium-só.

12. A 9. vagy 11. igénypont szerinti készítmény, azzal

jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-származék vizes, 0,2 - 20 tömeg%-os, különösen 0,5 - 12 tömeg%, különösen előnyösen 1 - 9 tömeg%-os koncentrációjú vizes oldat formájában van jelen.

13. A 9. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a vizes zsírtalanító oldat detergenst vagy nedvesítőszer is tartalmaz, és különösen a detergens illetve a nedvesítőszer nemionos detergens.

14. A 13. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a detergens, illetve a nedvesítőszer 1 - 10 tömeg% koncentrációban van jelen.

15. A 9. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a vizes zsírtalanító oldat pH-értéke 1 és 9, különösen 3,5 és 8, különösen előnyösen 4,0 és 6,5 közötti.

16. A 9. vagy 15. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a vizes zsírtalanító oldat pH-értékét egymás után adagolt lúggal állítjuk be a hidroxil-alkil-foszfin-származék beépítése előtt vagy után, és különösen a pH-beállítást a hidroxil-alkil-foszfin-származéknak a vizes zsírtalanító oldatba történő bevitelét megelőzően végezzük.

17. A 16. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a híg oldható alkálifém- vagy alkáliföldfém-karbonát vagy -hidrogén-karbonát és koncentrációja 1 - 10 tömeg%.

18. Eljárás nyers vagy különösen előtérhálósított bőröknek a cserzést megelőzően történő kezelésére, azzal jellemezve, hogy a bőrt a 9-17. igénypontok bármelyike szerinti készítménnyel érintkeztetjük.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

hogy a készítményt folyamatos keverés közben érintkeztetjük a bőrrel 1 - 2 órán át, 10 - 40 °C hőmérsékleten.

20. Eljárás cserzett bőrök kikészítésére, amelynek során térhálósítható polimer finist és térhálósítószeret adagolunk egymást követően, azzal jellemezve, hogy térhálósítószerként az 1. igénypont szerinti hidroxil-alkil-foszfin-származékot alkalmazzuk.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy térhálósítható polimer finishként pigmentált vagy nem-pigmentált kazeint használunk.

22. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy térhálósítható polimer finishként térhálósítható gyantát, különösen poliuretánt használunk.

23. A 20-22. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy hidroxil-alkil-foszfin-származékként tetrakis-(hidroxil-metil)-foszfónium-sót használunk.

24. A 20-23. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-származékot a csávázott bőrön 1 - 10 tömeg%, különösen 2 - 7,5 tömeg% koncentrációjú vizes oldat formájában alkalmazzuk.

25. A 20-24. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidroxil-alkil-foszfin-származékot a csávázott bőr felületén alkalmazzuk after-spray formájában.

26. Készítmény cserzett bőr kikészítésére after-spray alkalmazásával, azzal jellemezve, hogy az after-spray az 1. igénypont szerinti hidroxil-alkil-foszfin-származékot és hajtóanyagot tartalmaz.

27. A 26. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy a készítmény tartalmaz egy vagy több további kémiai térhálósítószert, szinergetikus hatású anyagot, emulgeátort, felületaktív anyagot, nedvesítőszert vagy habszabályozószert.

A meghatalmazott:

 DANUBIA

- nagy mennyiségű -
M