



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 545

(21) PV 2302-88.0
(22) Prihlášené 05 04 88

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 31 08 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4
c 14 c 9/02

(75)
Autor vynálezu

JANČI VLADIMÍR ing. CSc., LIPTOVSKÝ
MIKULÁŠ
ORLITA ALOIS RNDr. CSc., OTROKOVICE,
OBERT JAROSLAV,
HASTÍK PAVEL, LIPTOVSKÝ MIKULÁŠ

(54)

Spôsob výroby usní s protipliesňovou
a protibakteriálnou odolnosťou

(57) Riešenie sa týka problematiky anti-mikróbnej a protipliesňovej odolnosti usní. Účelom riešenia je zaistiť dlhodobú odolnosť predupravených a hotových usní proti negatívneho pôsobeniu plesni vo vlhkom prostredí. Uvedeného účelu sa dosahuje použitím 2-/tiokynometyltio/-benzotiazolu, ktorý sa do usní dostáva v štádiu likrovania v podobe homogénnej emulzie mazacích tukov a olejov vo vode, ktorej hodnota pH leží v rozmedzí od 3,0 do 8,0 v množstve $3 \cdot 10^{-4}$ až $7 \cdot 10^{-2}$ podielu hmotností použitých likrovacích prostriedkov, čo zodpovedá 0,003 až 0,7 percentám z postruhovanej hmotnosti usní. V prípade požiadavky veľmi vysokej protipliesňovej a protibakteriálnej odolnosti je 2-/tiokynometyltio/-benzotiazol dávkoovaný taktiež do apretačných roztokov na povrchovú úpravu usní, a to v množstve 0,03 - 0,17 % z hmotnosti daného apretačného roztoku. Useň vyrobená týmto spôsobom podľa riešenia má pri zachovaní pôvodných fyzikálno-mechanických charakteristik pozitívne ovplyvnenú úžitkovú hod-

notu a možno ju s výhodou použiť na výrobu športovej, pracovnej alebo vojenskej obuvi a taktiež pri kooperatívnej výrobe so vzdialenými a klimaticky exponovanými krajinami, najmä s tropickou klímou.

Vynález sa týka spôsobu výroby usní s protiplesňovou a protibakteriálnou odolnosťou, pri ktorom je účinnou zložkou 2-/tiokyanometyltio/benzotiazol/ v ďalšom texte ako 2-TKMTB/.

Vývoj v súčasných koželužniach smeruje k zdokonaľovaniu kvality usní a zároveň k znížovaniu nákladov. Z tohoto pohľadu treba potlačiť alebo vylúčiť možnosti strát v priebehu výroby usní i u hotových produktov.

Podmienky práce v koželužniach však svojou vlhkosťou a nízkymi hodnotami pH predstávajú priaznivé prostredie pre populáciu baktérií a rast plesní. Plesne nemajú fotosyntetické pigmenty, a tak využívajú organickú hmotu ako zdroj uhlíka a energie. Môžu rásť na kožiach piklovaných, v stave wet-blue i na predupravených farebných usniach. Takto napadnuté usne majú charakteristický "páperovo-vlnený" porast farby červenej, čiernej, zelenej, žltej alebo bielej, podľa typu plesní. Akékoľvek i malé poškodenie usní je veľmi nepriaznivé, keďže hotové usne získavajú nepríjemný zápach, trvalé farebné škvrny, alebo stratu lesku. Plesne pôsobia hydrolyticky na tuky v usni, následkom čoho dochádza k strate pevnosti, pružnosti a mäkkosti usní.

Ochrana usní môže byť fyzikálna, v podobe drastickej zmeny životných podmienok rastu plesní a to vysušením nevyhnutnej vody, alebo chemická, prídанím organických či anorganických látok, brániacich rastu plesní. V praxi je reálna iba druhá alternatíva.

Medzi organické látky tohto typu a spôsoby protiplesňovej ochrany koželužského materiálu patrí tiež 2-/tiokyanometyltio/-benzotiazol, používaný najmä v stave vodnej disperzie pre ochranné pôsobenie na chromočinenú surovinu v stave "wet-blue", ktorá pri skladovaní môže ľahko podliehať plesniveniu. U takejto ošetrenej suroviny však dochádza v priebehu jej ďalšieho spracovania na hotovú useň k vypieraniu protiplesňovej úpravy, a tak výsledný produkt - useň, ak sa dostane do vlhkého prostredia, je plesňami opäť napadnuteľná.

K odstráneniu týchto nedostatkov bol vypracovaný spôsob výroby usní s protiplesňovou a protibakteriálnou odolnosťou, pri ktorom je účinnou zložkou 2-/tiokyanometyltio/-benzotiazol, ktorého podstata podľa vynálezu spočíva v tom, že táto účinná zložka sa do usní dostáva /aplikuje/ v štádiu líkrovania v podobe homogénnej emulzie mazacích tukov a olejov vo vode, ktorej hodnota pH leží v rozmedzí od 3,0 do 8,0 v množstve $3 \cdot 10^{-4}$ až $7 \cdot 10^{-2}$ podielu hmotnosti použitých líkrovacích prostriedkov, čo zodpovedá 0,003 až 0,7 percentám z postruhovanej hmotnosti usní.

Technický účinok spôsobu podľa vynálezu spočíva predovšetkým v dlhodobom pôsobení protiplesňovej ochrany použitého 2-TKMTB na vyčinené, predovšetkým chromočinené usne vo vlhkom prostredí s tzv. tropikalizačným účinkom. Podmienky k tomuto účinku sú vytvorené tým, že 2-TKMTB sa podľa spôsobu vynálezu vopred zmieša s mazadlami a vodou, čím sa vytvorí homogénna zmes v podobe emulzie, aby bola zaručená rovnomerná distribúcia a vyčerpávanie fungicidu z líkrovacieho roztoku. Fungicid penetruje do hmoty usne spolu s mazadlami, simultánne s nimi sa ukladá v medzivláknitých priestoroch a časť sa viaže interfibrilárne nekovalentnými hydrofóbnymi a van der Waalsovými väzbami.

Takýmto spôsobom sa docieľa nielen predĺžená činnosť daného fungicidu, ale tiež sa zabráni jeho vyplavovaniu. Zároveň je chránený hlavný komponent potravy plesní, teda tuky, a tak sa eliminovala ich predošlá potenciálna hydrolýza a následná migrácia mastných kyselín, ktorá by sa u takto nechránených usní navonok prejavovala tvorbou tzv. potných škvŕn. Doba účinnosti spôsobu podľa vynálezu závisí na použitej dávke fungicidu a pohybuje sa v intervale 3 až 6 mesiacov /príp. i viac/. Použitý fungi-

cíd spĺňa i všeobecné kritériá fungicidu, keďže je kompatibilný s usňou, účinne vyčerpávaný z technologického roztoku, len slabé toxický, komerčne dostupný a vzhľadom k jeho vysokej účinnosti relatívne lacný.

Spôsob podľa vynálezu možno použiť pre výrobu bravčovic, ale najmä vrchových a podšivkových obuvníckych hovädzín, ale taktiež rukavičkárskych a galantérnych usní, pripravovaných z telacín, jahňacín, kozín a pod. Vhodné sú najmä hrúbky od 0,6 do 1,8 mm, štiepeniek od 0,6 do 1,6 mm. Useň ošetroená týmto spôsobom podľa vynálezu má pri zachovaní pôvodných fyzikálno-mechanických charakteristík pozitívne ovplyvnenú úžitkovú hodnotu a možno ju s výhodou použiť na výrobu športovej, pracovnej, alebo vojenskej obuvi a taktiež pri kooperatívnej výrobe so vzdialenými a klimaticky exponovanými krajinami, najmä s tropickou klimou.

Spôsob výroby usní podľa vynálezu sa uskutočňuje tak, že surové hovädzinové kože sa počas namoku rehydratujú v sudoch, alebo v hašpliach. Po vypraní sa ďalej počas lúženia zmesou Na_2S a $\text{CaO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zbavujú srsti, medzivláknitých a nevláknitých bielkovín. Po vypraní a vyňatí z kúpeľa sa podkožný tuk a vlhivo odstraňujú pomocou nožových valcov miazdriacich strojov. V ďalšej operácii - štiepaní, prebieha pomocou nekonečného pásového noža rozštiepenie holiny na dve vrstvy: na hornú kvalitnejšiu, na licové usne a na dolnú, menej hodnotnú, na výrobu podšivkových a iných druhov usní.

Počas nasledujúcej operácie - činenia, nastáva premena kože na useň sieťovaním kolagénových vlákien kože chromitými soľami. Operácia prebieha v drevených sudoch, usne sa po činení vyplaví pod sud. Po zaležaní vo vrstvách sa usne žmýkajú medzi valcami pokrytými vrstvou plsti. Nasleduje postruhovanie, egalizácia hrúbky v ploche, pomocou ostrých nožových valcov postruhovačiek.

Vypostruhované usne sa v sude neutralizujú napr. NaHCO_3 /sódnu/ a po vypraní sa farbí koželužskými dechtovými farbami na požadovaný odtieň.

Ďalej prebieha masenie v drevených sudoch vo vodnom kúpeli s obsahom sulfátovaných a nesulfátovaných tukov. V osobitej nádobe sa pripraví zmes sulfátovaných a nesulfátovaných tukov. Tieto musia byť tekuté. Ak je nutné, roztápajú sa priamou parou a až potom sa k nim pridá 0,1 - 0,17 % 2-TKMTB. Zmes sa zmiešaním dôkladne zhomogenizuje a potom sa vleje do suda. Teplota likrovacieho kúpeľa je maximálne 65 °C a pH nesmie prevyšovať 8,0.

Môže nasledovať plnenie usní práškovými extraktami prírodných trieslovín, alebo syntanmi. Na záver sa použité farbivá fixujú prídavkom kyseliny mravčej a po zchladení vlažnou vodou nasleduje zaležanie vo vrstvách na paletách.

Usne sa potom odvodňujú na rotačných lisoch, sušia na vákuových a rámových sušiarňach, mäkkčia sa mäkkčiacimi strojmi na požadovanú mäkkosť a po orezaní nevyhovujúcich okrajových častí sa natierajú spevňovacím roztokom, striekajú kazeinovými a živočíchovými strekmi na striekacích automatoch; taktiež sa fixujú fixačným lakom a na záver sa striekajú ochranným emulzným lakom.

Ak by v niektorých extrémnych prípadoch bola protiplesňová úprava spôsobom podľa vynálezu stále ešte nepostačujúca, môže sa pre posilnenie protiplesňovej ochrany pridať fungicíd, najmä 2-TKMTB, i do každej apretačnej vrstvy v množstve 0,03 %.

Ďalej bude spôsob podľa vynálezu bližšie ilustrovaný niekoľkými prípadmi použitia.

Príklad 1

Vyčinená, vypostruhovaná, stredne hrubá useň 1,2 mm sa podľa bežnej, vyššie popí-

sanej technológii perie, neutralizuje, bieli, farbi, atď. Potom sa pripraví likrovacia zmes pozostávajúca z 5% sulfatovaného rybieho tuku s 20 % obsahom minerálneho oleja, 4 % rybieho tuku s prímiesou slnečnicového a minerálneho oleja, 1 % sulfatovaného ricínového oleja, 0,5 % sulfatovanej zmesi mastných alkoholov, do ktorej sa pridá 0,1 % 2-TKMTB. Celá zmes likrovacích prípravkov a fungicidu sa zmiešaním dôkladne zhomogenizuje a pridá do koželužského suda. Pretrieslenie, fixácia, zachladenie a ostatné operácie predúpravy i povrchovej úpravy sa uskutočnia bežným, vyššie popísaným spôsobom.

V prípade požiadavky veľmi vysokej protiplesňovej ochrany sa pri príprave farebného streku a vrchného ochranného laku pridá 0,1 % fungicidu do apretovacieho roztoku. Strieka sa na zvyčajných zariadeniach, striekacích automatoch.

Príklad 2

Vyčinená, vypostruhovaná hovädzinová štiepenka sa dobre vyperie. V ďalšom postupe tzv. kompaktnej predúpravy sa simultánne uskutočňuje neutralizácia - likrovanie - plnenie - farbenie. Do zmesi likru / 4 % sulfatovaného rybieho tuku s 20 % podielom minerálneho oleja / - triesla / 4 % výmenného synt. triesliva, sulfonovaný fenol. kondenzát / a korostanovej farby sa pridá 0,05 - 0,07 % 2-TKMTB-u a po dôkladnom premiešaní s ostatnými zložkami zmesi sa celá zmes vleje osou do koželužského suda. Fixácia a ostatné operácie predúpravy i povrchovej úpravy sa uskutočnia bežným, popísaným spôsobom.

Príklad 3

Hrubé vrchové usne o hrúbke nad 1,8 mm. Pre silné mazanie zmesou sulfatovaných a nesulfatovaných tukov sa pripraví likrovacia zmes pozostávajúca zo 4 % oxidovaného rybieho tuku, 14 % nízkochlórovaného hovädzieho tuku, 1 % sulfatovaného rybieho tuku s 20 % podielom minerálneho oleja. Do likrovacej zmesi sa pridá 0,17 % 2-TKMTB-u. Po dôkladnom premiešaní sa celá zmes likru s fungicidom pridá do koželužského suda. Zvyšné operácie predúpravy ako príklad 1. Do vrchnej úpravy tohto druhu usne sa pridá tiež fungicid do každej apretačnej vrstvy, t.j. pridať 0,03 % 2-TKMTB-u do apretovacieho roztoku pri príprave spevňovacieho predzáteru, farebného streku, fixačného laku i vrchného ochranného laku. Striekať na striekacích automatoch. Takto pripravený výsledný materiál môže byť, bez známk poškodenia plesňami, prepravovaný na veľké vzdialenosti, a tak ho možno výhodne použiť pri výrobnej kooperácii s krajinami vzdialenými a klimaticky exponovanými.

Príklad 4

Vyčinená bravčovicová useň, vypostruhovaná na hrúbku 0,6 mm /v hotovom/ sa perie, neutralizuje, farbi, atď. Potom sa pripraví likrovacia zmes, pozostávajúca zo 7 % sulfatovaného rybieho tuku, 1 % oxidovaného rybieho tuku, 5 % sulfat. rybieho tuku s 20 % podielom minerálneho oleja a 0,3 % sulfatovanej zmesi mastných alkoholov, do ktorej sa pridá 0,1 % 2-TKMTB-u. Celá zmes likrovacích prípravkov a fungicidu sa miešaním zhomogenizuje a pridá do koželužského suda. Pretrieslenie, fixácia, zachladenie a ostatné operácie predúpravy i povrch. úpravy sa uskutočnia bežným spôsobom.

Poznámka:

Fungicid, ktorého účinnou zložkou je 2-TKMTB, je z komerčných dôvodov riedený inertnými látkami. Údaje v texte platia pre 2-TKMTB, a tak ak je fungicid dodávaný napr. v podobe 30 % roztoku, všetky údaje o dávkovaní treba vynásobiť 3,3-krát.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby usní s protiplesňovou a protibakteriálnou odolnosťou, pri ktorom účinnou zložkou je 2-/tiokyanometyltio/-benzotiazol, vyznačujúci sa tým, že sa v štádiu likrovania pôsobí na vyčinenú a vypostruhovanú useň homogénnou emulziou mazacích tukov a olejov vo vode s obsahom účinnej zložky v množstve $3 \cdot 10^{-4}$ až $7 \cdot 10^{-2}$ z podielu hmotnosti použitých likrovacích prostriedkov, čo zodpovedá 0,003 až 0,7 percentám z postruhovanej hmotnosti usní, pričom hodnota pH likrovacej emulzie leží v rozmedzí 3,0 až 8,0.
2. Spôsob výroby usní s protiplesňovou a protibakteriálnou odolnosťou podľa bodu 1., vyznačujúci sa tým, že sa na usne pôsobí apretačnými roztokmi na povrchovú úpravu usní s obsahom účinnej zložky 2-/tiokyanometyltio/-benzotiazolu v množstve 0,03 až 0,17 % z hmotnosti daného apretačného roztoku.