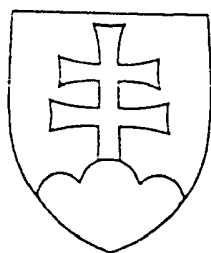


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 669-93

(13) A3

5(51) C 14 C 1/08, 11/00

(22) 25.06.93

(32) 27.09.91

(31) 9120652.4

(33) GB

(40) 12.01.94

(71) ALBRIGHT & WILSON LIMITED, Warley, West Midlands,
GB;

(72) MATTHEWS Nigel Steven, Worcester, GB; LLOYD Graham
Robert, Staffordshire, GB;

(54) Použitie fosfónových zlúčenín pri výrobe kože

(57) Použitie jednej alebo viac hydroxyalkylfosfínových zlúčenín vzorca $(HORPR'_nO_m)_xX_y$ kde R predstavuje alkylovú alebo alkenylovú skupinu s 1 až 24 uhlíkmi, R' je rovnaká alebo rôzna alkylová skupina alebo alkenylová skupina s 1 až 24 uhlíkmi alebo skupina ROH, kde R má vyššie uvedený význam, X je anión, ktorý spôsobuje aspoň miernu rozpustnosť zlúčenín uvedeného vzorca vo vode, x je valencia X, n je číslo 2 alebo 3, m je 0 alebo 1, pričom platí, že $(n+m)$ je 2 alebo 3, y je 0 alebo 1 a pritom $(n+y)$ je 2 alebo 4, alebo použitie aspoň mierne rozpustných kondenzátov jednej alebo viac zlúčenín uvedeného vzorca, pre aplikácie na surové alebo spracované kože pri operáciách predchádzajúcich proces činenia alebo pri finálnych úpravách vyčinených koží.

Použitie fosfóniových zlúčenín pri výrobe kože

Oblasť techniky

Vynález sa týka použitia hydroxyalkylderivátov fosfínu pri výrobe kože.

Doterajší stav techniky

Zvieracie kože, tvorené z najväčšej časti proteínmi, sa pôsobením mikroorganizmov a tiež autolýzou postupne rozkladajú. Zvýšená mechanická, chemická a biologická stabilita, ktorú vykazuje useň v porovnaní so surovými kožami, je spôsobená v prvom rade vyčiňovaním, procesom, ktorý spolu s rôznymi spôsobmi konečných úprav dáva koži vlastnosti, ktoré umožňujú, aby sa s ňou obchodovalo. Proces činenia sa spravidla delí na predčinenie, vlastné činenie a konečnú povrchovú úpravu. Vzhľadom na zložitosť chemických pochodov, ktoré sa tu používajú, líšia sa substráty, ktoré sa spracovávajú za rôznych podmienok, čo sa týka ako chemickej konštitúcie, tak mechanickej stability. Tak napríklad obsah vody v surovej koži môže byť až 80 %, v upravenej surovej koži klesne na približne 40 % a v usni, podrobenej konečnej úprave je to okolo 10 - 15 %. Keďže výber činidiel pre jednotlivé štádia je obťažný, venovalo sa veľké úsilie vývoju syntetických vyčiňovacích prostriedkov, ktoré by nahradili bežne používaný chróm alebo rastlinné triesloviny. Vykonávalo sa to ale väčšinou na empirickej báze, pretože mechanizmus pôsobenia nebol podrobne známy.

Pokusy vysvetliť príslušné interakcie sa opierali o rôzne javy ako je elektrovalencia, tvorba solí a fyzikálne absorpcie. Všeobecne bola snaha docieľiť zosieťovanie, a preto prichádzala do úvahy polymerácia vo vnútri substrátu. Ďalšou požiadavkou bolo docielenie hydrotermálnej stability so zreteľom na zmršťovanie. To je dôležité u produktov s konečnou úpravou a môže sa tak

predísť poškodeniu substrátu v priebehu takých procesov, ako je vyčiňovanie, pri ktorom je potrebné pôsobenie vody. Zlepšuje sa tiež fixovateľnosť látok, ktoré sa nanášajú na povrch napríklad pri konečných úpravách po vyčiňovaní, pokiaľ je to požadované.

Surové kože sa bežne nasolujú alebo sa namáčajú do roztoku soľanky, aby sa uchovali v priebehu skladovania pred vyčiňovaním, i keď sa niekedy spracovávajú priamo kože surové.

Kože sa vhodným spôsobom čistia a oškrabávajú, aby sa odstránila vonkajšia hmota. Potom sa odmasťujú buď s použitím rozpúšťadla výhodne na báze parafinického uhľovodíka, alebo prednostne zahrievaním s vodným odmasťovacím roztokom, čo je z hľadiska bezpečnosti a vplyvu na životné prostredie lepšie. Vodný odmasťovací roztok obsahuje spravidla soľanku. Zahrievanie koží so soľankou však spôsobuje zmršťovanie. Problém zmršťovania sa dá vyriešiť prídavkom niektorých činidiel ako je glutaraldehyd. Ten sa bežne pridáva do odmasťovacieho roztoku.

Hlavnou operáciou je vyčiňovanie. Pri ňom sa koža uvádza do styku s rôznymi vyčiňovacími činidlami ako sú rastlinné triesloviny, minerálne vyčiňovacie činidlá, ako sú soli chrómu alebo molybdénu a rôzne organické zlúčeniny, prípadne ich kombinácia.

Po vyčinení sa bežne na kožu nanášajú činidlá pre povrchovú úpravu. Bežne sa používa vytvrdzovateľný polymér. Môže to byť prírodný polymér ako je kazeín, alebo syntetický polymér ako je polyuretán. Konečná úprava sa potom vytvrdí pri použití činidla spôsobujúceho zosieťovanie. Kazeínové úpravy sa vytvrdzujú použitím produktov ako je formaldehyd.

Formaldehyd predstavuje ale závažné problémy v oblasti toxikologického pôsobenia a pôsobenia na životné prostredie. To vedie k obmedzeniu jeho používania. Náhradky formaldehydu, ktoré sa až doposiaľ používali, boli vždy podstatne drahšie ako formaldehyd a menej účinné.

Podstata vynálezu

Podstatou tohto vynálezu je náhrada formaldehydu v operáciách, ktoré nasledujú po vyčiňovaní koží, ako je vytvrdzovanie a konečná úprava, hlavne vytvrdzovanie kazeínových povrchových úprav.

Predmetom tohto vynálezu je ďalej náhrada glutaraldehydu, ako inhibítora zmršťovania v priebehu operácií, ktoré predchádzajú čineniu, ako je operácia odmastovania.

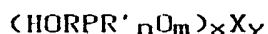
Predmetom vynálezu je ešte ponuka alternatív zosieťovacích činidiel ako je aziridín, ktoré sa až doteraz používali na vytvrdzovanie syntetických polymérnych povrchových úprav na koži.

V US patentových spisoch č. 3,104 151 z r. 1963 a č. 2 992 897 z r. 1959 bolo navrhnuté použitie tetrakis hydroxymetylfosfónium chloridu spolu s fenolmi a rôznymi organickými zlúčeninami trojmocného dusíka ako vyčiňovacieho činidla. Tento návrh však nikdy realizovaný a hydroxyalkylfosfínové deriváty sa v koželužnom priemysle neuplatnili.

Teraz sa objavilo, že hydroxyalkylfosfíny a hydroxyalkylfosfóniové soli sa môžu použiť ako chemické zosieťovacie činidlá a môžu sa uplatniť hlavne ako náhrada glutaraldehydu v procese predčinenia a ako zosieťovacie činidlá pre povrchové úpravy aplikované na kožu po vyčinení.

Hydroxyalkylfosfóniové zlúčeniny boli po dlhé roky používané v príprave textílií so zhášavou úpravou. Sú z hľadiska ochrany ovzdušia akceptovateľné, sú rýchle degradovateľné a bolo overené, že v porovnaní s formaldehydom majú vzhľadom k vyšším živočíchom a rastlinám oveľa menšiu toxicitu.

Tento vynález sa týka použitia derivátov fosfínu všeobecného vzorca I



(I)

kde R znamená alkyl alebo alkenyl s 1 až 24 uhlíkovými atómami, R' je rovnaký alebo rôzny alkyl či alkenyl s 1 až 24 uhlíkovými atómami alebo je to skupina -ROH, kde R má vyššie uvedený význam, X je anión, ktorý spôsobuje, že zlúčenina je aspoň mierne rozpustná vo vode, x je valencia X, n je číslo 2 alebo 3, m je číslo 0 alebo 1, pričom (n+m) je 2 alebo 3 a Y je 0 alebo 1, pričom (n+y) je 2 alebo 4,

alebo kondenzátov niektorých z týchto zlúčenín, rozpustných aspoň mierne vo vode,

pre aplikáciu na kožu, surové kožu alebo usne pri operáciách predčinenia alebo pri finálnych úpravách.

Podľa jedného výhodného uskutočnenia vynálezu sa roztok obsahujúci hydroxyalkylfosfínový derivát vzorca I použije na spracovanie surových koží alebo koží predupravených pred vyčinením. Roztok obsahujúci hydroxyalkylfosfínový derivát vzorca I je v tomto prípade pridávaný k vodnému odmasťovaciemu roztoku.

Podľa iného výhodného uskutočnenia sa hydroxyalkylfosfínový derivát vzorca I použije pri vytvrdzovaní povrchových úprav vyčinených koží ako vytvrdzovacie činidlo.

Fosfínové zlúčeniny vzorca I obsahujú 2 alebo viac atómov fosforu. Zlúčenina musí pritom byť rozpustná vo vode na koncentráciu najmenej 0,5 g/liter pri 25 °C. Takéto fosfínové deriváty obsahujú najmenej jednu hydroxyalkylovú skupinu spravidla na jeden atóm fosforu, výhodne najmenej 2 hydroxyalkylové skupiny na jeden atóm fosforu. Tieto hydroxyalkylové skupiny zodpovedajú spravidla vzorcu II



(II)

kde R má vyššie uvedený význam.

Skupiny, ktoré spájajú dohromady atómy fosforu, sú

-R-,

-R-O-R- alebo

-R-NH-R či -R-R''-R

kde R má význam uvedený vyššie a R'' je zvyšok vzniknutý odštiepením dvoch atómov vodíka, viazaných na dusík, z di- alebo polyamidu ako je močovina, dikyandiamid, tiomočovina alebo guanidín. Takéto zlúčeniny s dvoma alebo viac, resp. tromi hydroxyalkylovými skupinami na jeden atóm fosforu sa pripravujú samokondenzáciou zlúčenín s 3 alebo 4 hydroxyalkylovými skupinami viazanými na jeden atóm fosforu vzorca III



(III)

kde symboly R, n, m a y majú význam uvedený vyššie alebo so zlúčeninou vzorca IV



(IV)

kde R'' má vyššie uvedený význam.

Kondenzácia sa vykonáva zahrievaním na teplotu 40 - 120 °C.

Fosfínové zlúčeniny obsahujú prednostne len jeden atóm fosforu a 3 alebo 4 hydroxyalkylové skupiny, výhodne hydroxymetylové skupiny. Takéto zlúčeniny sa pripravujú reakciou fosfínu a aldehydu, spravidla formaldehydu alebo ketónu v prítomnosti minerálnej kyseliny, najbežnejšie kyseliny chlór vodíkovej, sírovej alebo fosforečnej. Podľa vzájomných pomerov východiskových látok môže byť produktom tris-hydroxyalkylfosfín alebo tetrakis(hydroxyalkyl)fosfóniová soľ. Fosfóniová soľ má tendenciu prejsť na derivát fosfínu vo vodnom alkalickom prostredí. Súčasne sa vytvorí malé množstvo dimerickej zlúčeniny s 2 atómami fosforu a -ROR- mostíkom a/alebo fosfínoxidov. Fosforové zlúčeniny majú spravidla pH 1-6, keď sú vo forme vodného roztoku koncentrácie 75 % hmot.

Fosforové zlúčeniny, v ktorých jeden alebo viac symbolov R znamená alkyly, sa pripravujú zo zodpovedajúcich alkylsubstituovaných fosfínov reakciou s aldehydmi alebo ketónmi. Aby sa vylúčila tvorba peny, je výhodné, aby alkyly či alkenyly mali najviac 4 atómy uhlíka. V aplikáciách podľa tohoto vynálezu sa môžu použiť zlúčeniny, ktoré majú 1 alebo 2 alkyly, či alkenyly obsahujúce až 24 atómov uhlíka. Tu penenie nepredstavuje problém.

Hydroxyalkylfosfínom je výhodne tris(hydroxymetyl)fosfín, alebo jeho prekurzor, či ešte výhodnejšie tetrakis(hydroxymetyl)-fosfóniumsulfát, chlorid, bromid alebo fosfát. Avšak X môže byť akýkoľvek kompatibilný anión ako nitrát, fluorid, fosfonát ako acetodifosfonát, amínotrís(metylénfosfonát), etyléndiamíntetrakis(metylénfosfonát) alebo dietyléntriamínpentakis(metylénfosfonát), kondenzovaný fosfát ako pyrofosfát, metafosfát, tripolyfosfát alebo tetrafosfát, chlorát, chlorit, nitrit, sulfit, fosfit, hypofosfit, jodid, borát, metaborát, pyroborát, fluóroborát alebo karbonát či organický anión ako mravenčan, acetát, benzoát, citrát, tartrát, laktát, propionát, butyrát, etyléndiamíntetraacetát, paratoluénsulfonát, benzénsulfonát alebo anión povrchovo aktívneho činidla ako alkylbenzénsulfonát, alkylsulfát alebo alkylétersulfát.

Substráty, na ktoré sa vyššie uvedené zlúčeniny aplikujú podľa tohto vynálezu, sú surové a vyčinené kože z ošípaných, oviec, teliat, hovädzieho dobytku, kôz, plazov, vtákov alebo rýb. Môžu byť buď surové alebo môžu byť upravené nasolením, prípadne soľankou. Aplikácia uvedených zlúčenín sa môže vykonávať pred procesom odmasťovania vodným odmasťovacím prostriedkom alebo súčasne s odmasťovaním, pred procesom vyčiňovania.

Na vyčiňovanie sa môže použiť akýkoľvek vyčiňovací prostriedok. Patria sem rastlinné triesloviny ako mimóza, minerálne vyčiňovacie prostriedky napríklad na báze chrómu, obsahujúce 8 % chrómový prášok tvorený 25 % Cr_2O_3 ; vyčiňovací prostriedok s nízkym obsahom chrómu tvorený 4 % chrómovým práškom obsahujúcim 25 % Cr_2O_3 , komplexy titán - hliník, prostriedky na báze živíc

ako sú melamínové prípravky. Sú možné tiež kombinované prostriedky. Dve alebo viac uvedených látok môže byť použitých súčasne alebo v po sebe nasledujúcich krokoch.

Substráty podľa tohto vynálezu a jedného jeho výhodného uskutočnenia sú vyčinené kože, na ktoré sa aplikoval prostriedok na konečnú úpravu, ktorú je treba následne vytvrdiť. Môže to byť kazeín alebo syntetické prostriedky ako fluórované uhľovodíky alebo polyuretán.

V jednom výhodnom uskutočení tohto vynálezu sa surové kože, napríklad ovčie, alebo hlavne kože predupravené niektorým postupom, po ktorom nasleduje vyčiňovanie (napríklad namáčanie, vápnenie, odstraňovanie chlupov, morenie a konečne piklovanie), uvádzajú do styku s odmasťovacím roztokom. Týmto odmasťovacím roztokom je spravidla soľanka, obsahujúca chlorid sodný v koncentrácii od 2 % do nasýtenia roztoku, väčšinou v rozmedzí 3 až 10 %, s výhodou 5 až 9 %. Podľa tohto vynálezu a použije odmasťovací roztok, ktorý obsahuje ešte derivát hydroxyalkylfosfínu, výhodne tetrakis hydroxymetylfosfóniovú soľ, najlepšie tetrakis hydroxymetylfosfóniumsulfát. Táto látka, napríklad tetrakis hydroxyalkylfosfóniumsulfát sa výhodne pridáva vo forme vodného roztoku s koncentráciou 0,2 až 20 % hmot., spravidla v koncentrácii 0,5 až 12 % hmot., prednostne 1 - 9 % hmot. Odmasťovací roztok môže ďalej obsahovať prídavné látky ako sú detergenty a zmäčadlá, hlavne detergenty neiónogénne, v koncentrácii 1 až 10 % hmot., s výhodou 6 % hmot.

Pri použití metódy podľa vynálezu je výhodne udržiavať pH odmasťovacieho roztoku na čo najnižšej hodnote, a to od 1 do 9, spravidla od 3,5 do 8, s výhodou od 4,0 do 6,5, najlepšie na hodnote 4,5. Príliš nízkym pH sa znižuje teplota zmršťovania upravených odmastených koží.

Pri najvýhodnejšom uskutočení postupu podľa tohto vynálezu sa pH vodného odmasťovacieho roztoku nastaví prídavkom potrebného množstva alkalickéj látky, ako je vo vode rozpustný karbonát

alebo bikarbonát alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín. Takáto látka sa pridáva vo forme vodného roztoku s koncentráciou 1 - 10 % hmot., výhodne 1 až 2 % hmot.

Derivát hydroxyalkylfosfínu sa môže do vodného odmasťovacieho roztoku pridať hneď na začiatku. Pri výhodnejšom uskutočení sa derivát hydroxyalkylfosfínu, ako je tetrakis(hydroxymetyl)fosfónium sulfát, pridáva ako oddelený komponent do reakčného systému, obsahujúceho spracované kože a ostatné zložky tvoriace vodný odmasťovací roztok, ktorý je popísaný vyššie a ktorého pH je upravené na hodnotu pohybujúcu sa v rozmedzí 4 - 8, výhodne 4 - 6,5, najlepšie na hodnotu 4,5. Pochod je účinne podporovaný stálym miešaním. Spracovanie koží prebehne približne za 1 - 32 hodiny pri teplote 10 - 40 °C, výhodne 25 °C.

Dlhšie časy pôsobenia a zvýšené teploty nepôsobia priaznivo a je treba týchto podmienok sa vyvarovať. Príliš dôkladné odmasťovanie má za následok zníženie pevnosti v trhaní u konečného vyčineného produktu. Kože sa potom spravidla premývajú teplou vodou pri teplote približne 50 - 60 °C tak dlho, až odpadová voda neobsahuje tuk.

Ďalším zvlášť výhodným postupom uskutočnenia tohto vynálezu je postup, pri ktorom sa účinné množstvo derivátu hydroxyalkylfosfínu, výhodne vodný roztok tetrakis(hydroxymetyl)fosfóniovej soli s koncentráciou približne 1 - 10 %, výhodne 2 - 7,5 %, najlepšie 2,5 %, aplikuje na vyčinenú vysušenú kožu, na ktorú bola aplikovaná vytvrditeľná povrchová úprava bežne používaným známym postupom. Tieto povrchové úpravy obsahujú výhodne pigmentovaný alebo nepigmentovaný kazeín alebo vytvrditeľnú živicu ako je polyuretán. Prostriedok podľa vynálezu sa na kožu nanáša spravidla rozstrekovaním. Koža sa potom suší buď pri teplote miestnosti cez noc alebo alternatívne pri teplote zvýšenej počas kratšej doby, napríklad pri 60 °C počas doby 20 minút. Tieto dve alternatívy sú z hľadiska úspešnosti metódy rovnocenné.

Je tiež možné alternatívne pridať hydroxyalkylfosfínové zlú-

čeniny podľa tohto vynálezu k formuláciám pre povrchovú úpravu, kým sa táto použije na aplikáciu na príslušný substrát. Ich reaktivita však obmedzuje použitie tejto metódy, nehodí sa v spojení s niektorými syntetickými činidlami na konečnú povrchovú úpravu kože.

Uvedené naznačuje, že je výhodné pri realizácii postupu podľa tohto vynálezu aplikovať hydroxyalkylfosfínové zlúčeniny na kožu ako substrát formou dodatočného postreku.

Zmesi podľa tohto vynálezu sú tvorené derivátom hydroxyalkylfosfínu, rozpusteným alebo emulgovaným v kvapalnom rozpúšťadle v natlakovaných zásobníkoch.

Zmesi môžu ďalej obsahovať ostatné bežné komponenty ako zosieťovacie činidlá, synergické látky, emulgátory, povrchovo aktívne činidlá, zmáčadlá a odpeňovače.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je ďalej objasnený v príkladoch uskutočnenia, ktoré nasledujú. V príkladoch znamená skratka THPS tetrakis(hydroxymetyl)-fosfónium sulfát. Všetky údaje v percentách sú založené na celkovej hmotnosti roztokov.

Príklad 1

Vodné odmasťovanie pomocou THPS

Prispôsobené strany ovčích koží boli upravené nasledujúcim konvenčným spôsobom:

1,0 litra vody pri teplote miestnosti

450 g vápenného lúhu Ca(OH)_2

150 g sulfidu sodného

sa aplikuje v množstve 0,5 litra na jednu stranu.

Natrie sa rubová strana kože.

Ponechá sa 5 hodín. Odstráni sa vlna.

Znovu sa odváži.

100 % voda

1 % vápenného lúhu Ca(OH)_2

1 % sulfid sodný

Točí sa prerušovane cez noc.

100 % voda pri teplote miestnosti

10 % soľ

Premýva sa 5 minút.

5 % síran amonný

Točí sa 30 minút.

100 % voda

Točí sa 1 hodinu, aby sa dosiahlo pH 8,7.

100 % voda pri 35 °C

0,1 % roztok proteolytického enzýmového systému predávaný pod
registrovanou ochrannou známkou PANCREOL IQA

Točí sa 1 hodinu.

Vyperie sa v studenej vode počas 10 minút.

100 % voda pri teploty miestnosti

10 % soľ

Točí sa 10 minút.

1 % kyselina mravenčia (zriedené 1 : 10 vodou)

0,5 % kyselina sírová (zriedené 1 : 10 vodou).

Odmastenie piklovaných koží sa potom vykonalo procesom popísaným ďalej:

40 % voda pri 25 °C

8 % soľ

6 % neiónogénny detergent označovaný v predaji ochrannou známkou
SANDOZIN NI

Točí sa 30 minút.

Pridá sa 2 % mravenčanu sodného.

Točí sa 15 minút.

Pridá sa 1,2 % bikarbonátu sodného v 3 častiach, každú časť vždy
po 15 minútach.

Po poslednom prídavku je pH 4,55.

Točí sa ďalších 30 minút.

Pridá sa 1 % vodný THPS (75 %).

Točí sa 45 minút.

Pridá sa 1,2 % bikarbonátu sodného v 3 častiach, každú časť vždy po 15 minútach.

pH

2. prídavok 4,6

3. prídavok 6,2

Odkvapať.

Vyprať vo vode pri 53 °C.

Točiť 30 minút.

Vypranie opakovať päťkrát, až odpadová voda neobsahuje tuk.

Pre porovnanie sa odmastenie vykonalo tiež vyššie popísaným postupom s tou výnimkou, že THPS bol nahradený 3 % glutaraldehydom, predávaným pod ochrannou známkou RELUGAN GTV a za použitia parafínu, ako je uvedené ďalej.

Odmasťovanie procesom s použitím parafínu

100 % parafín pri 35 °C

Točí sa 1 hodinu.

Nechá sa odkvapať.

100 % voda pri 30 °C

10 % soľ

1 % neiónogénny detergent

Točí sa 30 minút.

Nechá sa odkvapať.

Detergent sa použije 4 krát.

Upravené odmastené vzorky sa potom testovali na teplotu roztrhnutia a na neprítomnosť tuku.

Tabuľka 1: Vplyv odmasťovacieho procesu na teplotu roztrhnutia

		Teplota roztrhnutia (°C)		
Postup	Konečné pH	Celok	Jadro	Rub
Parafín	-	68	-	-
THPS	6,6	77	79	76
Glutaraldehyd	6,5	82	83	82

Tabuľka 2: Analýza odstraňovania tuku na porovnateľnej strane
(dvojaké výsledky)

Postup	THPS	Glutaraldehyd	Parafín
Tuk v koži po odmastení (%)	5,1	5,1	5,1
Priemerné od- stránenie tuku (%)	66	64	67

Tieto výsledky ukazujú, že za daných podmienok je odstránenie tuku pri použití THPS rovnako dobré ako pri použití glutaraldehydu i parafínu.

Vzorky z každého typu spracovania sa potom podrobia štandardnému chrómčineniu a potom sa testovali trhacou skúškou. Výsledky sú zhrnuté do tabuľky 3.

Tabuľka 3: Pevnosť v roztrhnutí koží vyčinených chrómom vopred odmastených rôznymi postupmi

Predbežné spracovanie	Pevnosť v roztrhnutí (kg/mm)		
	Kolmo na chrbát	Rovnobežne s chrbtom	Priemer
Kontrola*	5,23 ± 0,51	5,85 ± 1,88	5,55 ± 1,20
Glutaraldehyd	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

* odmastené parafínom

Analýza výsledkov ukazuje, že medzi rôznymi postupmi nie je podstatný rozdiel. Zatiaľ čo oba výsledky (glutaraldehyd i THPS) sú slabšie ako kontrola, spôsobujú zmenšenie pevnosti v roztrhnutí všetky typy procesov vyčiňovania. Výsledky naznačujú, že THPS nemá väčší efekt na pevnosť v roztrhnutí ako glutaraldehyd. Rozdiel v teplote roztrhnutia pri štandardnom procese chrómčinenia je minimálny a vzniknuté zafarbenie je tiež vyhovujúce pri porovnaní s kontrolnou vzorkou odmastenou parafínom.

Príklad 2

Fixácia kazeínu pomocou THPS

1. Typ kože

chrómom vyčinená ovčia koža
rastlinným trieslom vyčinená teľacina

2. Pigmentácia

pigmentované
nepigmentovaná konečná kazeínová úprava

3. Fixatív

0,2; 5; 10 % vodný THPS
1% 0 formaldehyd ako kontrola

4. Teplota sušenia po fixácii

Teplota miestnosti
20 minút pri 60 °C

Postup

Vzorky všetkých koží boli nastriekané dvoma povlakmi zmesi A, potom sa vykonalo predbežné sušenie, načo sa nastriekali dva povlaky zmesi B a potom sa usušili.

	Zmesi	
	A	B
Pasta Earnshaw top (kazeín, 14 % pevnej látky)	70	70
Earnshaw PPE biela (oxid titaničitý anatas - pigment, 52 % pevná látka)	10	0
voda	70	70

Fixácia sa vykonala formou ľahko nastriekaného povlaku. Sušenie sa uskutočnilo pri 60 °C počas doby 20 minút. Alternatívne možno sušiť ponechaním pri teplote miestnosti. Nepigmentované vzorky boli pripravené s použitím zmesi B. Všetky vzorky boli ponechané pri 20 °C a 65 % relatívnej vlhkosti počas doby dvoch dní pred vykonaním glazúry. Potom sa skladovali týždeň za rovnakých podmienok a len potom sa testovali. Určovalo sa žltnutie, vôňa a pevnosť v otere za vlhka.

Výsledky

Žiadna vzorka nevykazovala známky žltnutia ani znateľný zápach. Počet vlhkých oterov podľa šedej stupnice zodpovedal hodnote 3 (SLF 5). Všetky vzorky bez fixácie povolili pri 8 vlhkých oteroch, zatiaľ čo všetky vzorky fixované formaldehydom alebo THPS vyhovelí pri viac ako 1 024 vlhkých oteroch.

Pri tomto pokuse nemá teplota sušenia vplyv na konečné vlastnosti vzorky.

Výsledky ukazujú, že THPS aplikovaný v úrovni 2,5 % fixuje kazeín s účinnosťou ekvivalentnou 10 % formaldehydu.

Príklad 3

Kazeínové formulácie

Na kožu sa aplikovalo niekoľko vybraných kazeínových produktov. Potom sa na kožu pôsobilo THPS alebo formaldehydom.

Vzorky kozej kože vyčinené rastlinným trieslom boli upravené každým z nasledujúcich produktov (Earnshaw), ktorých vlastnosti sú ďalej popísané v tabuľke 4

1. Lustre
2. Plating season
3. Top pasta
4. Binder 1079
5. Glazing Binder
6. Hard Binder
7. Top finish GP
8. Top pasta 7 %

Konečná úprava pozostávala z dvoch pigmentovaných základných povlakov a dvoch vrchných povlakov.

Každá vzorka bola nakoniec spracovaná ešte nasledujúcimi látkami:

1. bez fixatívu
2. 5 % roztok 70 % aktívneho THPS plus minimálne množstvo aniónaktívneho povrchovo aktívneho činidla
3. 10 % formaldehyd.

Vzorky sa testovali na stálosť vo vlhkom otere pred a po umelom starnutí v inkubátore pri 60 °C počas doby 1 mesiaca.

Výsledky sú zhrnuté do tabuliek 4 - 6.

Vo všetkých prípadoch boli výsledky s použitím THPS lepšie ako pri použití formaldehydu alebo boli ekvivalentné.

Tabuľka 4: Prehľad kazeínových spojív

Kazeínové spojivo	Názov	Vlastnosti (rozstrek z 5 % pevných látok)
1	Lustre	Mäkký kazeín a vosk
2	Plating Season	Mäkký plastický kazeín a silikón
3	Paste Top	Všeobecné kazeínové spojivo
4	Binder 1079	Plastický kazeín, mäkký, príjemný na dotyk
5	Glazing Binder	Tvrdý plastický kazeín, neodporúča sa na použitie sám
6	Hard Binder	Tvrdý kazeín, neodporúča sa na použitie sám
7	Top Finish GP	Stredne tvrdý kazeín + šelak + vosk
8	7 % Pasta Top	Všeobecné kazeínové spojivo 7 % pevných látok

Tabuľka 5: Stálosť v otere za vlhka (počet oterov do stupňa 3 šedej stupnice)

Kazeínové spojivo	Názov	Kontrola	10 % formaldehyd	5 % roztok THPS (70 % aktívnej látky)
1	Lustre	8	64	128
2	Plating Season	8	1 024	1 024
3	Pasta Top	8	2 048	2 048
4	Binder 1079	8	256	512
5	Glazing Binder	8	1 024	1 024
6	Hard Binder	16	512	1 024
7	Top Finish GP	16	512	2 048
8	7 % Pasta Top	8	2 048	2 048

Tabuľka 6: Kvalita glazovania

Kaze- ínové poji- vo	Názov	Kontrola	10 % formal- dehyd	5 % roztok THPS (70 % aktívnej látky
1	Lustre	x	xx	xxxx
2	Plating Season	xxxx	xxxx	xxxx
3	Pasta Top	xx	xxxx	xxxx
4	Binder 1079	xx	xxx	xxxx
5	Glazing Binder	xxx	xxxx	xxxx
6	Hard Binder	xxxx	xxxx	xxxx
7	Top Finish GP	xxx	xxxx	xxxx
8	7 % Pasta Top	xxxx	xxxx	xxxx

Vysvetlenie symbolov z tabuľky 6:

- x bez
- xx trochu
- xxx mohlo by byť lepšie
- xxxx áno - vyhovuje

Priemyselná využiteľnosť

Hydroxyalkyl fosfínové deriváty podľa tohto vynálezu sa uplatňujú pri procesoch predchádzajúcich vyčiňovaní koží ako činidlá zaisťujúce hydrotermálnu stabilitu pred tým, ako sa vykoná vodné odmastenie piklovaných koží. Nahradzujú glutaraldehyd bez nepriaznivého efektu na následné odstraňovanie tuku. Ďalej sa používajú ako následný postrek pri zosieťovaní kazeínových finálnych úprav na kožu. Tu nahradzujú formaldehyd. Nenastáva tu žiaden nepriaznivý efekt na účinok a výsledné charakteristiky ako je pevnosť v otere a obruse a adhézia.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použitie jednej alebo viac hydroxyalkylfosfínových zlúčenín vzorca I



kde R predstavuje alkylovú alebo alkenylovú skupinu s 1 až 24 uhlíkmi, R' je rovnaká alebo rôzna alkylová skupina alebo alkenylová skupina s 1 až 24 uhlíkmi alebo skupina ROH, kde R má vyššie uvedený význam, X je anión, ktorý spôsobuje aspoň miernu rozpustnosť zlúčenín vzorca I vo vode, x je valencia X, n je číslo 2 alebo 3, m je 0 alebo 1, pričom platí, že (n+m) je 2 alebo 3, y je 0 alebo 1 a pritom (n+y) je 2 alebo 4, alebo aspoň mierne rozpustných kondenzátov jednej alebo viac zlúčenín vzorca I, pre aplikácie na surové alebo spracované kože pri operáciách predchádzajúcich proces činenia alebo pri finálnych úpravách vyčinených koží.

2. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že symboly R a R' vo vzorci I predstavujú alkyly alebo alkenyly s 1 až 4 uhlíkmi.

3. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že symbol y vo vzorci I znamená 1 a symbol m je 0.

4. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1 a 3, **vyznačujúce sa tým**, že symbol R' predstavuje skupinu -ROH, kde R má vyššie uvedený význam.

5. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1 a 4, **vyznačujúce sa tým**, že symbol R znamená metylénovú skupinu.

6. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1 a 5, **vyznačujúce sa tým**, že hydroxyalkylfosfínovou zlúčeninou je tris(hydroxymetyl)fosfín alebo tetrakis(hydroxymetyl)fosfóniová soľ.

7. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nárokov 1 až 6, **vyznačujúce sa tým**, že symbol X vo vzorci I je sulfátový, chloridový alebo fosfátový anión.

8. Použitie zlúčenín vzorca I podľa nároku 1, **vyznačujúce sa tým**, že hydroxyalkylfosfínová zlúčenina má najmenej 2 atómy fosforu a najmenej jednu hydroxyalkylovú skupinu v molekule, má rozpustnosť vo vode najmenej 0,5 g/liter pri 25 °C a pripravuje sa kondenzáciou zlúčeniny zodpovedajúcej vzorcu I samotnej alebo v prítomnosti močoviny, dikyandiamidu, tiomočoviny alebo guanidínu.

9. Zmes na úpravu surových alebo špeciálne upravených koží pred procesom činenia, **vyznačujúca sa tým**, že je tvorená vodným odmasťovacím roztokom, obsahujúcim hydroxyalkylfosfínovú zlúčeninu vzorca I podľa nároku 1.

10. Zmes podľa nároku 9, **vyznačujúca sa tým**, že vodný odmasťovací roztok je soľanka, obsahujúca chlorid sodný v koncentrácii od 2 % do nasýtenia, výhodne od 3 do 10 %, najlepšie od 5 do 9 %, pričom ide o percentá hmotnostné.

11. Zmes podľa nároku 9 a 10, **vyznačujúca sa tým**, že hydroxyalkylfosfínovou zlúčeninou je tetrakis(hydroxymetyl)fosfóniová soľ.

12. Zmes podľa nároku 9 a 11, **vyznačujúca sa tým**, že hydroxyalkylfosfínová zlúčenina je tam obsiahnutá ako vodný roztok s koncentráciou 0,2 až 20 %, výhodne 0,5 až 12 %, najlepšie 1 až 9 % hmotnostných.

13. Zmes podľa nároku 9, **vyznačujúca sa tým**, že vodný odmasťovací roztok obsahuje ďalej detergent alebo zmáčadlo, pričom tento detergent alebo toto zmáčadlo je neiónogénneho typu.

14. Zmes podľa nároku 9 a 13, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje detergent alebo zmáčadlo v množstve 1 až 10 % hmot.

15. Zmes podľa nároku 9, **vyznačujúca sa tým**, že pH vodného odmasťovacieho prostriedku je 1 až 9, s výhodou 3,5 až 8, najlepšie 4,0 až 6,5.

16. Zmes podľa nároku 9 a 15, **vyznačujúci sa tým**, že pH vodného odmasťovacieho roztoku sa nastaví prídavkom potrebného množstva alkalickéj látky pred tým, ako sa k odmasťovaciemu roztoku pridá hydroxyalkylfosfínová zlúčenina alebo až po jej prídavku, výhodne pred prídavkom hydroxyalkylfosfínovej zlúčeniny.

17. Zmes podľa nároku 9 a 16, **vyznačujúca sa tým**, že sa pH upraví prídavkom rozpustného karbonátu alebo bikarbonátu alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín vo vodnom roztoku s koncentráciou 1 - 10 % hmot.

18. Spôsob úpravy surových alebo špeciálne predupravených koží pred procesom činenia, **vyznačujúci sa tým**, že sa tieto kože uvedú do styku so zmesou, charakterizovanou v nárokoch 9 až 17.

19. Spôsob podľa nároku 18, **vyznačujúci sa tým**, že sa na kože pôsobí zmesou, charakterizovanou v nárokoch 9 až 17 za stáleho miešania počas doby 1 až 2 hodín pri teplote 10 až 40 °C.

20. Spôsob konečnej úpravy koží, spočívajúci v aplikácii vytvrdzovateľného polymerického činidla na konečnú úpravu kože a vytvrdzovacieho činidla, pridávaného následne, **vyznačujúci sa tým**, že vytvrdzovacím činidlom je hydroxyalkylfosfínová zlúčenina vzorca I podľa nároku 1.

21. Spôsob podľa nároku 20, **vyznačujúci sa tým**, že vytvrdzovateľné polymérne činidlo pre konečnú úpravu koží je tvorené kazeínom, prípadne pigmentovaným.

22. Spôsob podľa nároku 20, **vyznačujúci sa tým**, že vytvrdzovateľné polymérne činidlo na konečnú úpravu koží je tvorené vytvrdzovateľnou živicom, výhodne polyuretánom.

23. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 22, **vyznačujúci sa tým**, že hydroxyalkylfosfínová zlúčenina je tetrakis(hydroxymetyl)fosfóniová soľ.

24. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 23, **vyznačujúci sa tým**, že sa hydroxyalkylfosfínová zlúčenina aplikuje na vyčinené kože vo forme vodného roztoku s koncentráciou 1 až 10 %, výhodne 2 až 7,5 % hmot.

25. Spôsob podľa niektorého z nárokov 20 až 24, **vyznačujúci sa tým**, že sa hydroxyalkylfosfínová zlúčenina aplikuje na vyčinené kože dodatočným postrekom.

26. Zmes na konečnú úpravu vyčinených koží pomocou dodatočného postreku, **vyznačujúca sa tým**, že dodatočný postrek obsahuje hydroxyalkylfosfínovú zlúčeninu vzorca I podľa nároku 1 a pomocnú hnaciu látku.

27. Zmes podľa nároku 26, **vyznačujúca sa tým**, že obsahuje jedno alebo viac zosieťovacích činidiel, synergické činidlá, emulgátory, povrchovo aktívne látky, zmáčadlá a/alebo odpeňovače.