



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.03.77 (P. 196436)

Pierwszeństwo: 05.03.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.78

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Państwa Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² C14C 9/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Union Carbide Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób natłuszczenia garbowanej skóry

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób natłuszczenia garbowanej skóry.

Znane sposoby garbowania skóry obejmują wstępne usunięcie naturalnych tłuszczów i olejów, dla umożliwienia rozpuszczalnym w wodzie chemikaliom проникnięcia w materiał. Ponieważ usunięcie naturalnych tłuszczów i olejów utwardza skórę i czyni ją kruchą, zastępuje się je różnymi naturalnymi lub syntetycznymi olejami i smarami, przywracającymi wykończonej skórze wytrzymałość i elastyczność. W kanadyjskim opisie patentowym nr 726 070 opisano obróbkę skóry pewnymi rozpuszczalnymi w wodzie kopolimerami, które działają jak substancje natłuszczające, polepszając wodoodporność skóry oraz zwiększając jej miękkość i elastyczność. Jednak znane substancje natłuszczające wykazują skłonność do migracji i są usuwane w procesie czyszczenia „na sucho” za pomocą perchloroetyleny lub innych rozpuszczalników organicznych lub wskutek powtarzanego wystawiania na działanie wody, co powoduje pękanie i twardnienie skóry.

Celem wynalazku jest natłuszczenie skóry w procesie garbowania, nadające skórze trwałą miękkość, elastyczność i nieprzemakalność oraz odporność na płamienie wodą, utrzymujące się po wielokrotnym czyszczeniu „na sucho” i wystawianiu na działanie wody.

Celem wynalazku jest również otrzymanie gar-

2

bowanej skóry o trwałej miękkości, elastyczności i nieprzemakalności oraz odporności na płamienie wodą.

Obecnie stwierdzono, że pewne reaktywne silikony z ugrupowaniem epoksydowym są odpowiednimi czynnikami, polepszającymi właściwości skóry, takie jak miękkość, elastyczność, nieprzemakalność i odporność na płamienie wodą. Szczególnie korzystne są związki, przedstawione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 511 699. Związki te mogą być nanoszone w procesie garbowania skóry, jako czynniki natłuszczające, z wodnych emulsji, zawierających je łącznie z emulgatorami.

W sposobie według wynalazku skórę poddaje się działaniu związku o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R' oznacza jednowartościowy rodnik organiczny, zawierający wicynalną grupę epoksy, R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—40, korzystnie 1—4 atomach węgla, x oznacza liczbę 10—1000, a y liczbę 1—100.

Wchodzący w skład związku o wzorze ogólnym 1 fragment o wzorze ogólnym 2 nie zawsze zawiera taki sam podstawnik R''. Tak więc, w jednym z fragmentów o wzorze ogólnym 2 R'' może oznaczać rodnik metylowy, a w innym rodnik oktadecylowy. W takim przypadku ma się do czynienia z kwadripolimerem. Odpowiednie są również silikony z ugrupowaniem epoksydowym, w których

niektóre z podstawników R lub R" są grupami alkoksylowymi o 1—4 atomach węgla.

Związki o wzorze ogólnym 1 mogą oprócz tlenu układu oksiranowego zawierać również tlen eterowy, tj. układy —O—. Przykładem podstawnika R' z ugrupowaniem epoksy jest między innymi rodnik 3,4-epoksycykloheksylowy, 6-metylo-3,4-epoksycykloheksylowy, 1-(3,4-epoksy)-cykloheksyloetylowy, 1-(2,3-epoksy)-cykloheksylopropylowy, 1-(3,4-epoksy)cyklopentyloetylowy, 3,4-epoksypentylowy, 2-glicydoksyetylowy, 3-glicydoksypropylowy, 1-(3,4-epoksy)cykloheksylometoksyetylowy, p-(2,3-epoksybutylo)fenylowy, 3-(2,3-epoksybutylo)cykloheksylowy i podobne. Korzystne są związki o wzorze ogólnym 3, w którym x oznacza liczbę 150—550, a y liczbę 4—15. Takie związki są znane i opisane w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 511 699.

Silikony z ugrupowaniem epoksydowym mogą być наносzone na skórę z jakiegokolwiek środowiska, odpowiedniego do wprowadzania silikonów do skóry i odkładania ich w niej. Biorąc pod uwagę mieszalność z innymi chemikaliami, zwykle stosowanymi w procesie garbowania skóry, nakłada się je z wodnej emulsji o stężeniu silikonów 1—20, korzystnie 2—10% wagowych.

Wodne emulsje sporządza się znanymi sposobami, stosując jako emulgatory związki powierzchniowo czynne, korzystnie anionowe. Anionowe związki powierzchniowoczynne są znane i nie wymagają omówienia. Przykładami odpowiednich związków są między innymi sole sodowe, trójetanoloamoniowe i morfolinowe kwasu dodecylobenzenosulfonowego, sole sodowe alkarylopolieterosulfonianów, 2-etyloheksylosiarczan sodu, sole sodowe alkarylopolieterosiarczanów, sole morfolinowe organicznych estrów kwasu fosforowego, alkilonaftalenosulfonian sodu, stearynian trójetanoloamoniowy, stearynian morfolinowy, oleinian trójetanoloamoniowy, oleinian morfolinowy i mieszaniny tych związków. Do sporządzania emulsji stosuje się zwykle środek powierzchniowo czynny w ilości około 0,02 — 3%. W pewnych przypadkach można stosować mieszaniny anionowych środków powierzchniowo czynnych ze środkami niejonowymi, kationowymi lub amfoterycznymi. Po wnikięciu w skórę emulsja ulega rozkładowi, a silikon reaguje z cząsteczkami białka i trwale wiąże się ze skórą. Reakcja polega prawdopodobnie na działaniu układu oksiranowego cząsteczki silikonu na grupę aminową cząsteczki białka.

Emulsje silikonów z ugrupowaniami epoksydowymi można nanosić na skórę jakimkolwiek sposobem, stosowanym w procesie garbowania. Wprawdzie każda ilość silikonu z ugrupowaniami epoksydowymi, naniesiona na skórę, nadaje jej pewien stopień miękkości, elastyczności i wodoodporności, lecz najlepsze wyniki uzyskuje się w konwencjonalnych procesach garbowania, stosując emulsje w takiej ilości, że ilość absorbowanego przez skórę silikonu wynosi 0,0 — 10%, korzystnie 0,5 — 5% jej wagi. Odłożenie na skórę silikonu w ilości przekraczającej 10% nie daje istotnego polepszenia jej właściwości. W praktyce, skórę umieszcza się w bębnie, zawierającym emulsję sili-

konu z ugrupowaniem epoksydowym w ilości dającej wyżej podany procent jej zawartości w skórze, rozcieńcza emulsję wodą w takiej objętości, by waga cieczy w bębnie stanowiła 10—50% wagowych skóry poddawanej obróbce, a pH cieczy doprowadza, jeżeli to jest konieczne, do wartości około 3,5—7,0, korzystnie od około 6,0 do 6,5. Zabieg przeprowadza się przez obracanie bębna w temperaturze 38—55°C, choć należy rozumieć, że zakres temperatury nie jest krytyczny. Kąpiel, stosowana do nakładania na skórę związków o wzorze ogólnym 1, może zawierać pojedynczy taki związek lub ich mieszaninę, ewentualnie mieszaninę związków o wzorze ogólnym 1 z innymi silikonami.

Nanoszenie silikonów z ugrupowaniem epoksydowym przeprowadza się po garbowaniu i dogarbowaniu (jeżeli jest ono stosowane) skóry. Terminy „garbowanie” i „dogarbowanie” stosuje się tutaj w znaczeniu konwencjonalnym. Farbowanie skóry można przeprowadzać przed lub po naniesieniu silikonów. Po obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym skórę można poddać konwencjonalnym zabiegom wykańczającym.

Skóry, poddane obróbce sposobem według wynalazku, mają porównywalną miękkość i niższą absorpcję wody niż skóry, natłuszczane dotychczas stosowanymi sposobami. Poddanie skóry działaniu wody i organicznych rozpuszczalników nie pogarsza w istotny sposób tych właściwości, a w pewnych przypadkach nawet może je polepszać.

Przedmiot wynalazku jest ilustrowany poniższymi przykładami, nie ograniczającymi jego zakresu. Właściwości skóry określa się w próbach, przeprowadzanych jak następuje:

Miękkość. Otwór w płycie o średnicy 12,7 mm (1/2") przykrywa się próbką skóry. Centrycznie ponad otworem umieszcza się stempel z zaokrąglonym końcem o średnicy 6,35 mm (1/4") i wadze 152 g i opuszcza go na skórę. Miara głębokości poniżej płyty określa ugięcie skóry. Miękkość wyraża się w milimetrach (mikrocalach) ugięcia.

Absorpcja wody. Absorpcję wody mierzy się według U.S. Military Specification MIL-L-3122 F. Ilość zaabsorbowanej wody podaje się w procentach wagi skóry.

Przykład I. Z garbowanej zasadowym siarczanem chromu bydlęcej skóry licowej wycina się próbki o wymiarach 101,6×101,6 mm (4×4 cale) Próbki dzieli się na dwie grupy po 6 i umieszcza w laboratoryjnych skrzyniach garbarskich o wymiarach 254×203,2×152,4 mm (10×8×6 cali). Każda skrzynia zawiera 7 kołków o przybliżonej średnicy 18 mm (3/4 cala) i długości 25,4 mm (1 cal). 4 kołki są skierowane pod kątem prostym ze ścian bocznych ku środkowi, po jednym kołku z każdej ściany, a 3 pozostałe są skierowane pod kątem prostym od ściany dolnej ku środkowi. Próbki płucze się wodą o temperaturze 50°C (120°F), w objętości równej objętości skrzyni, wstrząsając skrzynię w kierunku pionowym z szybkością 300 drgań na minutę, w ciągu 15 minut, co w przybliżeniu odpowiada energii, doprowadzanej w przemysłowych operacjach dogarbowywania rotacyjnego. Ciecz w skrzyni garbarskiej doprowadza się kwa-

sem mrówkowym do wartości $\text{pH}=3,0$, a następnie dodaje 50% wodnego roztworu aldehydu glutarowego, w ilości 4% wagi skóry i nanosi na obrabianą skórę, przez wstrząsanie skrzyni garbarskiej w ciągu 30 minut. Z kolei wodorowęglanem sodu doprowadza się ciecz do wartości $\text{pH}=6,5-7,0$ i odprowadza ją ze skrzyni. Skrzynię wypełnia się w 40% wodą o temperaturze 50°C , zawierającą syntetyczny garbnik w ilości 1% wagi próbek i wstrząsa w ciągu 10 minut. Jako garbnik stosuje się produkt kondensacji kwasu 2-naftalenosulfonowego z formaldehydem. Z kolei dodaje się, w objętości równej 40% objętości skrzyni, wody zawierającej handlowy barwnik brązowy typu kwasowego, w ilości 1% wagi skóry i wstrząsa skrzynię w ciągu 15 minut. Skóry w jednej ze skrzyń natłuszcza się kompozycją o składzie: 35% wagowych silikonu z ugrupowaniem epoksydowym o wzorze ogólnym 3, w którym x ma przeciętną wartość 490, a y ma przeciętną wartość 10, 1,06% wagowego soli trójetanolooamoniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 0,78% wagowego trójetanolooaminy, 1,46% wagowego kwasu olejowego, 0,44% wagowego kopolimeru tlenku etylenu z tlenkiem propylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 16 250 i 61,26% wody. Do skrzyni wprowadza się powyższą emulsję w takiej ilości, by ilość silikonu była równa 2% wagowym skóry, rozcieńcza wodą do objętości równej 40% objętości skrzyni i wstrząsa skrzynię w ciągu 30 minut. W drugiej skrzyni próbki kontrolne natłuszcza się konwencjonalnym czynnikiem natłuszczającym typu sulfonowanego oleju rybiego, użytym w ilości równej 6% wagi skór i rozcieńczonym wodą do objętości równej 40% objętości skrzyni, po czym wstrząsa skrzynię w ciągu 30 minut z szybkością 300 drgań na minutę.

Do obu skrzyń wprowadza się następnie w ilości 3,5% konwencjonalny, obojętny wypełniacz, w wodzie w objętości równej 20% objętości skrzyni i wstrząsa skrzynię w ciągu 15 minut. Następnie do każdej ze skrzyń dodaje się kolejno 1% kwasu mrówkowego w wodzie, w ilości równej 20% objętości skrzyni, wstrząsa skrzynię w ciągu 15 minut, dodaje 1% kwasowego barwnika brązowego w wodzie, w ilości równej 40% objętości skrzyni, wstrząsa skrzynię w ciągu 30 minut, dodaje 1% kwasu mrówkowego, dla utrwalenia barwnika przy wartości $\text{pH}=3,0$ i w ilości 0,3% wagi próbek czterowodzianu o-fenylofenylanu sodu, inhibitora pleśni, w wodzie o objętości równej 25% objętości skrzyni i wstrząsa skrzynię w ciągu 20 minut. Z kolei ze skrzyń odprowadza się ciecz, wypełnia je w 100% wodą i płucze w niej próbki, wstrząsając skrzynię w ciągu 5 minut. Skrzynie ponownie opróżnia się, a próbki nakleja na płytę i wygładza. Po obniżeniu się wilgotności próbek skóry poniżej 30% wagowych poddaje się je zmiękczeniu mechanicznemu i w ciągu 48 godzin równoważy w stałej temperaturze $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ i względnej wilgotności $50 \pm 4\%$. Z każdej z próbek wycina się kwadraty o boku 50,8 mm (2 cale) i poddaje je badaniom na miękkość i absorpcję wody. Próbki równoważy się w ciągu 48 godzin i ponownie mierzy ich miękkość. Każdy z zestawów próbek zanurza się w perchloroetylenie, w naczyniu o pojemności około 1 litra

(1 kwarta am.) i miesza w ciągu 120 minut. Po równoważeniu w ciągu 48 godzin oznacza się absorpcję wody. Ponownie równoważy się próbki w ciągu 48 godzin i bada na miękkość. Wyniki prób przedstawiono w tablicy 1. Podane wartości są przeciętne dla wszystkich badanych próbek. Próbki, natłuszczone konwencjonalnym czynnikiem natłuszczającym, są próbkami kontrolnymi (lico kontrolne), próby natłuszczone sposobem według wynalazku są w tablicy 1 oznaczone jako „skóra licowa”.

Tablica 1

Właściwości	Skóra licowa	Lico Kontrolne
miękkość początkowa, mm (milicali)	2,9(118)	3,2(125)
początkowa absorpcja wody, %	37	74
miękkość po absorpcji wody, mm (milicali)	2,9(118)	2,9(115)
absorpcja wody po ekstrakcji		
perchloroetylenem, %	35	87
miękkość po ekstrakcji perchloroetylenem, mm (milicali)	2,8(109)	2,5(97)

Początkowa miękkość skóry, poddanej obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym, była nieco niższa niż skóry kontrolnej, natomiast absorpcja wody wynosiła zaledwie połowę absorpcji skóry kontrolnej. Skóra, poddana obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym, po wystawieniu na działanie wody i perchloroetyleny zachowała swą miękkość prawie w całości, a adsorpcja wody uległa zmniejszeniu, co wskazuje, że materiał natłuszczający nie jest ekstrahowany ani wodą ani perchloroetylenem. Próba kontrolna straciła w znacznym stopniu miękkość, natomiast wzrosła absorpcja wody, co wskazuje na usunięcie czynnika natłuszczającego.

Przykład II. 12 próbek, wyciętych z odwłosionej skóry bydłowej, poddanej garbowaniu zasadowym siarczanem chromu, poddaje się obróbce

Tablica 2

Właściwości	Skóra odwłosiona	Skóra kontrolna
miękkość początkowa, mm (milicali)	1,7(65)	19 (74)
początkowa absorpcja wody, %	42	86
miękkość po absorpcji wody, mm (milicali)	1,4(54)	1,4(54)
absorpcja wody po ekstrakcji perchloroetylenem, %	29	109
miękkość po ekstrakcji perchloroetylenem, mm (milicali)	1,3(52)	0,7(29)

i bada w sposób, analogiczny do opisanego w przykładzie I. Skórę, poddaną obróbce sposobem według wynalazku, oznacza się w tablicy 2 jako skórę odwłosioną, a próby kontrolne jako skórę kontrolną.

Powyższe wyniki wykazują, że sposób według wynalazku może być z porównywalną korzyścią stosowany do skór odwłosionych. Potwierdzają one również trwałość efektu natłuszczającego, uzyskanego przy stosowaniu silikonów z ugrupowaniem epoksydowym, w przeciwieństwie do efektu, uzyskanego przy stosowaniu konwencjonalnego czynnika natłuszczającego. Należy zauważyć, że absorpcja wody skóry po obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym po wstępnej absorpcji wody i ekstrakcji perchloroetylenem zmniejsza się o 25%, podczas gdy absorpcja skóry kontrolnej wzrasta o około 26%.

Przykład III. 12 próbek, wyciętych ze skóry owczej, poddanej garbowaniu zasadowym siarczanem chromu, poddaje się obróbce i bada w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I. Skórę, poddaną obróbce sposobem według wynalazku, oznacza się w tablicy 3 jako skórę owczą, a próby kontrolne jako kontrolną skórę owczą.

Tablica 3

Właściwości	Skóra owcza	Kontrolna skóra owcza
miętkość początkowa, mm (milicali)	2,4(93)	2,4(94)
początkowa absorpcja wody, %	87	189
miętkość po absorpcji wody, mm (milicali)	2,3(92)	1,8(72)
absorpcja wody po ekstrakcji perchloroetylenem, %	61	198
miętkość po ekstrakcji perchloroetylenem, mm (milicali)	2,1(84)	1,0(41)

Powyższe wyniki wskazują, że z równym powodzeniem jak do skór bydlęcych, sposób według wynalazku można stosować do garbowanych skór owczych. Również i w tym przypadku absorpcja wody przez skórę, poddaną obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym, zmniejsza się, natomiast dla skóry kontrolnej wzrasta. Miętkość skóry po obróbce sposobem według wynalazku zmniejsza się o 9,7%, natomiast skóry po obróbce konwencjonalnej o 56,3%.

Przykład IV. 6 skór owczych, przemysłowo garbowanych metodą chromową, dogarbowuje się aldehydem glutarowym i natłuszcza sposobem według wynalazku. Skóry umieszcza się w bębnie o średnicy 1,2 m i długości 0,6 m (4×2 stopy) i w ciągu 20 minut płucze wodą o temperaturze 52°C. Następnie skóry płucze się w 4—6 litrach (1—1,5 gal.) wody, do której dodaje się 24 g kwasu mrówkowego w celu doprowadzenia pH do 2,9 po 10 minutach bębnowania. Do bębna dodaje się 180 ml

50% wodnego roztworu aldehydu glutarowego i prowadzi bębnowanie w ciągu 10 minut. Dodaje się 4—6 litrów (1—1,5 gal.) wody o temperaturze 52°C i dwukrotnie po 27 g wodorowęglanu sodu, po każdym dodaniu prowadząc bębnowanie w ciągu 15 minut, w wyniku czego doprowadza się pH do wartości 6,2. Odprowadza się ciecz z bębna i płucze skóry w ciągu 5 minut w wodzie o temperaturze 52°C. Do bębna wprowadza się 263 ml emulsji o składzie: 35% wagowych silikonu z ugrupowaniem epoksydowym, o wzorze ogólnym 3, w którym x ma przeciętną wartość 490, a y ma przeciętną wartość 10, 1,06% wagowego soli trójetanolooamoniowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego, 0,78% wagowego trójetanolooaminy, 1,46% wagowego kwasu olejowego, 0,44% wagowego kopolimeru tlenku etylenu z tlenkiem propylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 16250 i 61,26% wody. Skóry bębnuje się w tej emulsji w ciągu 30 minut. Odprowadza się ciecz, skóry płucze w zimnej wodzie w ciągu 5 minut i równoważy w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$ i względnej wilgotności $50 \pm 4\%$ w ciągu 72 godzin. Ze skór po obróbce wycina się próbki o wymiarach 108×108 mm (2×2 cale) i poddaje badaniom na początkową miękkość i początkową absorpcję wody. Próbki równoważy się w ciągu 72 godzin i ponownie mierzy ich miękkość. Z kolei poddaje się próbki pierwszej ekstrakcji przez zanurzenie w perchloroetylenie, w naczyniu o pojemności około 1 litra (1 kwarta am.) i mieszanie w ciągu 120 minut. Próbki równoważy się w ciągu 72 godzin i podobnie bada na miękkość.

Następnie poddaje się je drugiej ekstrakcji perchloroetylenem, równoważy w ciągu 72 godzin i ponownie bada na miękkość i absorpcję wody. Po następnym równoważeniu w ciągu 72 godzin oznacza się miękkość końcową. Wartości miękkości i absorpcji wody są podane w tablicy 4, gdzie porównuje się je z wartościami, uzyskanymi dla kontrolnej skóry owczej, poddanej przemysłowemu garbowaniu zasadowym siarczanem chromu, dogarbowaniu aldehydem glutarowym i natłuszczaniu konwencjonalnym czynnikiem natłuszczającym typu sulfonowego oleju rybiego. Wartości podane w tablicy 4 są średnimi z uzyskanych dla wszystkich próbek. Jak wynika z tych danych, po serii ekstrakcji wodą i perchloroetylenem miękkość i absorpcja wody są dla skóry poddanej obróbce sposobem według wynalazku nie tylko lepsze niż dla skóry kontrolnej, lecz również nieco lepsze od wartości początkowych, podczas gdy dla skóry kontrolnej właściwości te ulegają pogorszeniu.

Przykład V. 6 skór owczych, przemysłowo garbowanych chromowo i dogarbowanych korą mimosy, natłuszcza się sposobem według wynalazku. Skóry umieszcza się w bębnie o średnicy 1,2 m i długości 0,6 m (4×2 stopy) i w ciągu 10 minut płucze wodą o temperaturze 52°C. Po odprowadzeniu wody i wprowadzeniu świeżej w objętości 4—6 litrów (1—1,5 gal.) prowadzi się bębnowanie w ciągu 10 minut, po czym dodatkem 45 g wodorowęglanu sodu doprowadza ciecz do pH=7,0 i kontynuuje bębnowanie w ciągu dalszych 10 minut. Z kolei skórę bębnuje się w ciągu 30 minut w 263 g emulsji w sposób analogiczny do opisanego w przy-

kładzie IV. Skórę równoważy się w ciągu 72 godzin w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$ i względnej wilgotności $50 \pm 4\%$. 6 próbek o wymiarach 108×108 mm (2×2 cale), wyciętych ze skór, poddaje się takiej samej serii obróbki perchloroetylenem i wodą, jak próbki z przykładu IV. Wartości miękkości i absorpcji wody są podane w tablicy 4. Wyniki przykładu wykazują, że sposób natłuszczania według wynalazku można z powodzeniem stosować do skór dogarbowywanych korą mimozy. Przy początkowej miękkości i absorpcji wody przez skórę po obróbce sposobem według wynalazku nieco niższych niż dla skóry kontrolnej, po dwóch wystawieniach na działanie wody i perchloroetylenu właściwości skóry po obróbce sposobem według wynalazku polepszyły się, a właściwości skóry kontrolnej pogorszyły. Końcowa miękkość skóry po obróbce sposobem według wynalazku jest wyższa niż skóry kontrolnej, co wskazuje na trwałość natłuszczania tym sposobem. Absorpcja wody skóry po obróbce silikonem z ugrupowaniem epoksydowym jest niższa niż skóry kontrolnej.

Przykład VI. 6 skór owczych, przemysłowo garbowanych chromowo i dogarbowanych korą mimozy, poddaje się barwieniu i natłuszczaniu sposobem według wynalazku. Skóry umieszcza się w bębnie o średnicy 1,2 m i długości 0,6 m (4×2 stopy) i w ciągu 10 minut płucze wodą o temperaturze 52°C (125°F), a następnie zalewa 4–6 litrami (1–1,5 gal.) wody o temperaturze 52°C (125°F) i dodaje do bębna 45,4 g zobojętnionego produktu kondensacji kwasu 2-naftalenosulfonowego z formal-

dehydem, 22,7 g handlowego barwnika brązowego Sella Fast Brown HH 150%, 5,7 g metalizowanego barwnika pomarańczowego, Color Index No. 18745 i 2,8 g bezpośredniego barwnika żółtego, Color Index No. 40000. Skóry bębnuje się w ciągu 30 minut, po czym dodaje do bębna 263 g emulsji, jak w przykładzie IV. Skóry bębnuje się w emulsji w ciągu 30 minut. Z kolei dodaje się 82 g kwasu mrówkowego i prowadzi bębnowanie w ciągu następnych 20 minut. Bębny opróżnia się z cieczy, skóry płucze w ciągu 10 minut w zimnej wodzie i równoważy w ciągu 72 godzin w temperaturze 22°C ($73^\circ\text{F} \pm 2^\circ\text{F}$) i wilgotności względnej $50 \pm 4\%$. Próbkę ufarbowanej i natłuszczonej skóry poddaje się serii obróbki wodą i perchloroetylenem, jak w przykładzie IV.

Wartości miękkości i absorpcji wody podano w tablicy 4. Dane te wykazują możliwość łączenia obróbki natłuszczającej według wynalazku z barwieniem skóry konwencjonalnymi barwnikami. Przy początkowej miękkości nieco niższej niż dla kontrolnej próbki, po dwukrotnym wystawieniu na działanie perchloroetylenu i wody miękkość wzrasta, wskazując na trwałość uzyskanego efektu natłuszczania, podczas gdy dla próby kontrolnej ulega zmniejszeniu. W trzech kolejnych oznaczeniach absorpcji wody wartości te wyniosły odpowiednio 40%, 35,3% i 30% wartości, oznaczonych dla próby kontrolnej. Tablica 4 sumuje wyniki poprzednich przykładów i porównuje je z kontrolną, opisaną w przykładzie IV.

Tablica 4

	Kontrola	Przykład		
		IV	V	VI
grubość, mm (milicali)	0,84(33)	0,69(27)	0,92(40)	0,92(40)
miękkość początkowa mm (milicali)	2,06(81)	2,24(88)	1,80(71)	1,42(56)
początkowa absorpcja wody, %	60	28	28	24
miękkość po pierwszej absorpcji wody, mm (milicali)	2,06(81)	2,46(97)	1,90(75)	1,55(61)
miękkość po pierwszej ekstrakcji perchloroetylenem, mm (milicali)	1,30(51)	0,53(21)	0,48(19)	0,46(18)
miękkość po drugiej absorpcji wody, mm (milicali)	1,80(71)	2,56(101)	2,08(82)	1,68(66)
miękkość po drugiej ekstrakcji perchloroetylenem, mm (milicali)	2,13(105)	2,67(105)	2,21(87)	1,83(72)
absorpcja wody po drugiej ekstrakcji perchloroetylenem, %	53	19	18	16
miękkość końcowa, mm (milicali)	1,72(68)	2,67(105)	2,08(81)	1,68(66)

Przykłady VII, VIII, IX. Z garbowanych, natłuszczonych i zrównoważonych skór z przykładów IV, V i VI wycina się po 6 próbek o wymiarach 108×108 mm (2×2 cale). Mierzy się początkową grubość i miękkość próbek i oznacza absorpcję wody. Próbkę równoważy się w ciągu 72 godzin w temperaturze $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ($73^\circ\text{F} \pm 2^\circ\text{F}$) i wzglę-

dnej wilgotności $50 \pm 4\%$ i mierzy ich miękkość. Następnie próbki umieszcza się w naczyniu o pojemności około 1 litra (1 kwarta am.), zawierającym 1,5% roztwór handlowego detergentu do czyszczenia na sucho w perchloroetylenie i miesza w ciągu 120 minut, symulując proces czyszczenia na sucho. Próbkę równoważy się i ponownie mierzy

ich miękkość oraz absorpcję wody, następnie równoważy się je, mierzy miękkość i końcową absorpcję wody, ponownie równoważy i mierzy miękkość.

W tablicy 5 zestawiono przeciętne wyników, uzyskanych z sześcioma próbkami skóry, poddanych obróbce w przykładach VII, VIII i IX. Kontrolę stanowi 6 skór owczych, stosowanych jako próba kontrolna w przykładach IV, V i VI. Wyniki, uzyskane w przykładach, wykazują, że miękkość i odporność na działanie wody, nadane skórze w obróbce sposobem według wynalazku, po działaniu roztworem detergentu w perchloroetylenie, typu sto-

sowanego w czyszczeniu na sucho odzieży, ulegają zmianie w mniejszym stopniu niż te same właściwości, nadane w konwencjonalnych procesach natłuszczania. Absorpcja wody przez skóry, poddane obróbce sposobem według wynalazku, wzrasta w powtarzanym wystawianiu na działanie wody i roztworu detergentu w perchloroetylenie, jest jednak znacznie mniejsza niż dla skór kontrolnych, natłuszczanych sposobem konwencjonalnym. Ponadto, w każdym z przykładów miękkość próbek po serii ekstrakcji wzrasta w przypadku skóry, poddanej obróbce według wynalazku, natomiast w przypadku próbek kontrolnych zmniejsza się.

Tablica 5

	Kontrola	Przykład		
		IV	V	VI
grubość początkowa, mm (milicali)	0,84(33)	0,69(27)	0,92(40)	0,92(40)
miękkość początkowa, mm, (milicali)	2,06(81)	2,46(97)	1,75(69)	1,57(62)
początkowa absorpcja wody, %	55	19	21	19
miękkość po absorpcji wody, mm (milicali)	1,90(75)	2,67(105)	1,88(74)	1,70(67)
miękkość po ekstrakcji roztworem detergentu w perchloroetylenie, mm (milicali)	2,04(79)	2,72(105)	1,91(75)	1,78(70)
absorpcja wody po ekstrakcji roztworem detergentu w perchloroetylenie, mm (milicali)	153	123	138	118
miękkość po drugiej absorpcji wody, mm (milicali)	1,38(55)	2,77(109)	1,75(69)	1,75(69)
końcowa absorpcja wody, %	140	69	99	77
miękkość po końcowej absorpcji wody, mm (milicali)	1,37(54)	2,94(116)	1,96(77)	1,83(72)

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób natłuszczania garbowanej skóry, **znamienny tym**, że garbowaną skórę poddaje się działaniu zawierającej ugrupowanie epoksydowe pochodnej silikonowej o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, R' oznacza organiczny rodnik z wycinalną grupą epoksydową, R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—40 atomach węgla, x oznacza liczbę 10—1000, a y oznacza liczbę 1—100.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym R'' oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla.

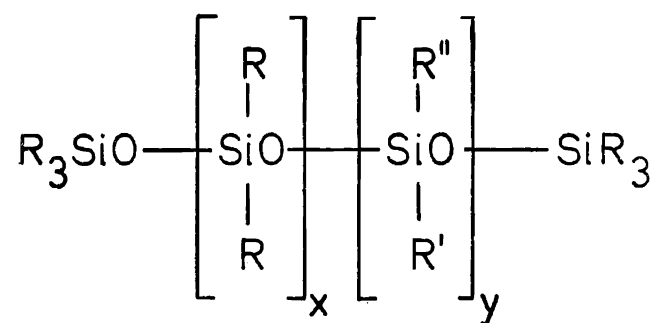
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że silikon z ugrupowaniem epoksydowym nanosi się

na garbowaną skórę w ilości 0,1—10% wagowych skóry.

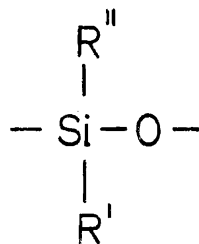
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że silikon z ugrupowaniem epoksydowym nanosi się na garbowaną skórę w ilości 0,5—5% wagowych skóry.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o wzorze ogólnym 1, w którym R i R'' oznaczają rodnik metylowy, R' oznacza rodnik o wzorze 4, x oznacza liczbę 150—550, a y oznacza liczbę 4—15.

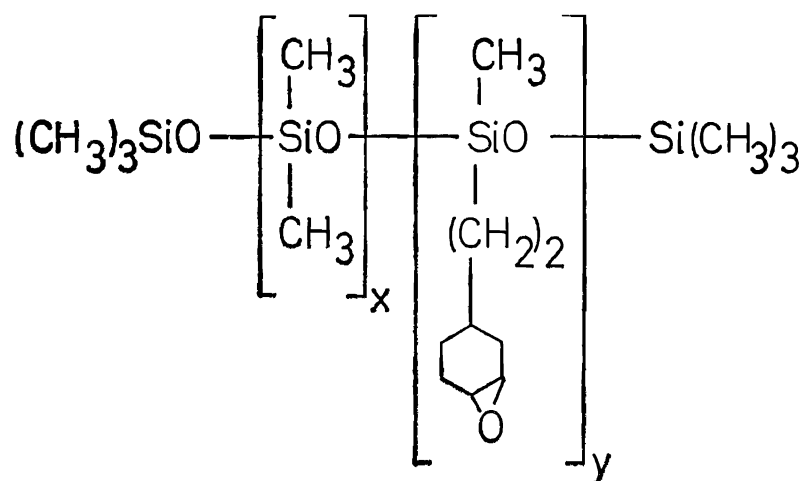
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że silikon z ugrupowaniem epoksydowym nanosi się na skórę przez kontaktowanie jej z wodną emulsją, zawierającą pochodną silikonową z ugrupowaniem epoksydowym w stężeniu 1—20% wagowych.



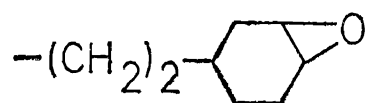
WZÓR 1



WZÓR 2



WZÓR 3



WZÓR 4