

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3683**

(51) Int.Cl.⁵: **C14C 9/02**

(21) Paraiškos numeris: **IP1438**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 11 05**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 05 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 01 25**

(60) SU duomenys: **PCT/EP 90/01702, 1990 10 10**

(31,32,33) Prioritetas: **39 34 902.0, 1989 10 19, DE**

(72) Išradėjas:
Reinhard Bunte, DE
Hans-Herbert Friese, DE
Jochen Hieber, DE
Friedrich Pieper, DE
Rudolf Zauns-Huber, DE

(73) Patent savininkas:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67, D-40191 Duesseldorf, DE

(74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Riebigliai, turintys savo sudėtyje nepilnai suesterintus monokarboksirūgšties esterius

(57) Referatas:

Kailių riebinimo būdas, kai kailiai 30-50°C temperatūroje minkomi su riebigliais, turinčiais savo sudėtyje nepilnai suesterintus C₆₋₃₆-monokarboksirūgšties ir poliolio, turinčio nuo 4 iki 15 OH-grupių, esterius. Po minkymo kailių paviršiuje įsigėrę nepilnai suesterinti monokarboksirūgšties esteriai pašalinami voliojant būgnuose su pjuvenomis, sudrėkintomis vandeniu ir nedideliu kiekiu drėkintojo.

Išradimas susietas su kailių riebikliais, kailių riebinimo minkant būdu, o taip pat tam tikrų nepilnai suesterintų monokarborūgšties esterių panaudojimu kailių riebinimui minkant.

5

Kailių riebinimui kūjinėse minkymo mašinose arba panašiose šiam tikslui sukurtuose įrenginiuose naudojami, taip vadinami, riebikliai, kurių pagrindinės sudėtinės dalys yra lanolinas ir mineralinės alyvos ("Kailių gamyba ir prekyba jais", psl. 123, VEB Techninių knygų leidykla, Leipcigas, 1970).

10

Pats riebiklis, dėl jo pastos pavidalo konsistencijos, sunkiai įtrinamas į kailį. Todėl jis paprastai yra skiedžiamas mineralinėmis alyvomis, to pasekoje žymiai pagerinamas riebiklio išsiskverbimas į kailį.

15

Po minkymo proceso su lanoliną turinčiais riebikliais ir, esant reikalui, plono kailių sluoksnio nuėmimo, kailiai pradžioje ekstrahuojami tirpikliais; šiuo atveju mineralinės alyvos yra praktiškai kiekybiškai išekstrahuojamos, o lanolino, dėl jo blogesnio tirpumo, išekstrahuojama tik nedidelė dalis. Tam, kad iš kailių būtų pašalintas išsigėręs lanolinas, pabaigoje kailius volioja.

20

25

Riebinimo, minkant su lanoliną turinčiais riebikliais, pasekoje kailiai įgyja tinkamas vartojamasias savybes, ypač minkštumą, tolygumą ir švelnumą. Tačiau lanolino naudojimas riebikliuose susijęs su kai kuriais trūkumais: gautos išminkytų kailių vartojamosios savybės priklauso nuo visą laiką svyruojančios gamtinio produkto - lanolino kokybės. Todėl tam, kad būtų išlaikytos pastoviai geros kailių vartojamosios savybės, būtina suderinti lanolino ir mineralinės alyvos mišinio santykį ir/arba priderinti minkymo trukmę prie panaudoto lanolino kokybės. Be to, mineralinės alyvos pri-

30

35

dėjimas į lanoliną turinčius riebiklius, reikalauja mineralinių alyvų ekstrakcijos tirpikliais, pavyzdžiui halogenintais angliavandeniliais. To pasekoje atsiranda problemų, susijusių su tirpiklių turinčių ekstrakcijos
5 liekanų utilizavimu. Dar daugiau, kailiai, apdoroti lanoliną turinčiais riebikliais, visada turi tipišką lanolino kvapą.

Todėl išradimo uždavinys buvo sukurti pastovios kokybės
10 riebiklius, suteikiančius kailiams pastovias vartojamasias savybes. Toliau, kuriami riebikliai neturi turėti specifinio kvapo, turi būti skysti ir gerai išskverbtį į kailį.

15 Buvo nustatyta, kad kuriams riebikliams iškeltus aukštus reikalavimus patenkina tam tikri nepilnai suesterinti monokarboksirūgšties esteriai.

20 Tokiu būdu išradimo objektas yra riebikliai kailiams, besiskiriantys tuo, kad jie savo sudėtyje turi nepilnai suesterintus C_{6-36} monokarboksirūgšties ir poliolių, turinčių nuo 3 iki 22 OH-grupių, esterius.

25 Tolesnis išradimo objektas nepilnai suesterintų C_{6-36} monokarboksirūgšties ir poliolių, turinčių nuo 3 iki 22 OH-grupių, esterių panaudojimas kailių riebinimui minkant.

30 Pirmenybę turinčių riebiklių sudėtyje yra nepilnai suesterintas C_{6-36} monokarboksirūgšties, dažniausia C_{12-18} monokarboksirūgšties, esteris su polioliais, turinčiais nuo 4 iki 15 OH-grupių. Ypatinę pirmenybę turinčių riebiklių sudėtyje yra nepilnai suesterintas C_{12-18} monokarboksirūgšties diglicerino esteris ir/arba C_{12-18} monokarboksirūgšties triglicerino esteris.
35

Išradimą atitinkantys riebikliai gali turėti savo sudėtyje nelakius angliavandenius, pavyzdžiui mineralines alyvas ir/arba alkibenzenus, kur angliavandenilių kiekis priklauso nuo naudojamo riebiklio pageidaujamo riebumo ir išsiskverbimo sugebėjimo. Dauguma pačių pagal išradimą naudojamų skystų nepilnai suesterintų monokarboksirūgšties esterių pasižymi tokiu geru sugebėjimu išsiskverbti į kailius, kad angliavandenilių pridėjimas tampa nebereikalingas. Toliau išradimą atitinkantys riebikliai gali turėti savo sudėtyje joninius emulgatorius, pavyzdžiui citrinos rūgšties C_{8-22} - alkilo esterį ir/arba alkoksinto C_{8-22} - riebiojo alkoholio fosforo rūgšties esterį, ir/arba tokius nejoninius emulgatorius, kaip alkoksinti C_{8-22} - riebieji alkoholiai.

Ypatingą pirmenybę turi riebikliai, sudaryti iš nepilnai suesterintų monokarboksirūgšties esterių.

Pagal išradimą riebikliuose naudojami nepilnai suesterinti monokarboksirūgšties esteriai gali būti gauti žinomu būdu esterinant linijines ir/arba turinčias šakotą grandinę, sočias ir/arba nesočias C_{6-36} - monokarboksirūgštis su polioliais, turinčiais nuo 3 iki 22 OH-grupių, esant katalizatoriui, pavyzdžiui sieros rūgščiai, p-toluensulfurūgščiai arba natrio šarmui. Esterifikacija atliekama aukštesnėse temperatūrose, su arba be tirpiklio (Drew Myers: "Surfactant Science and Technology", psl. 69-71, VCH leidyklos bendrovė su ribota atsakomybe, Weinheimas, 1988; Fette Seifen, Anstrichmittel 82, 93 (1980); J. Am. Oil Chem. Soc. 66, 153 (1989)). Tinkamos gamtinės ir/arba sintetinės kilmės C_{6-36} monokarboksirūgštys yra, pavyzdžiui, kaprino rūgštis, kaprilo rūgštis, laurino rūgštis, miristino rūgštis, palmitino rūgštis, C_{16} -guerbeto rūgštis, palmitoleino rūgštis, stearino rūgštis, 2-metilheptadekano rūgštis, oleino rūgštis, C_{20} -guerbeto rūgštis, begeno rūgštis, C_{32} -guerbeto rūgštis ir/arba C_{36} -guer-

beto rūgštis. Guerbeto rūgštys gali būti gautos iš riebiųjų alkoholių, kurie, esant šarminiams katalizatoriams, pervedami į guerbeto alkoholius, kurie po to oksiduojami iki atitinkamų guerbeto rūgščių (H. Dieckelmann ir H. J. Heinz "The Basic of Industrial Oleochemistry", psl. 145-147, Peter Pomp GmbH 1988).
5 Pirmenybę turi prisotintos ir/arba neprisotintos gamtoje sutinkamos monokarboksirūgštys su nuo 12 iki 18 C-atomų. Tinkami polioliai, turintys nuo 3 iki 22 OH-grupių,
10 grupių, dažniausiai nuo 4 iki 15 OH-grupių, kurie, esant reikalui, alkoksiniami etileno oksidu ir/arba propileno oksidu, yra, pavyzdžiui, diglicerinas, poliglicerinai, pentaeritritas, dipentaeritritas ir/arba tokie daugiahidroksiliai alkoholiai, iš kurių oksidacijos
15 metu susidaro monosacharidai, kaip sorbitas ir/arba manitas. Kaip alkoholio komponentai ypatingą pirmenybę turi diglicerinas.

Tolesnis išradimo objektas yra kailių riebinimo minkant būdas, besiskiriantis tuo, kad kad kailius minko 30-
20 50°C temperatūroje su riebiškiais, turinčiais savo sudėtyje nepilnai suesterintą C_{6-36} - monokarboksirūgšties ir poliolio, turinčio nuo 3 iki 22 OH-grupių esterį. Baigiant kailių paviršiuje išigėrę esteriai pašalinami žinomu būdu voliojant.
25

Vienam kailiui naudojama nuo 50 iki 400 g nepilnai suesterinto monokarboksirūgšties esterio.

30 Riebinimas minkant atliekamas po kailių rauginimo, pavyzdžiui, kūjinėje arba turinčioje skriejiką minkymo mašinoje. Riebiškiai yra užnešami ant kailių arba prieš minkymą, arba pridedami betarpiškai minkymo metu. Paprastai minkoma nuo 1 iki 3 valandų. Po minkymo proceso,
35 jei buvo naudojami nerauginti ir pilnai nenu-skusti kailiai, žinomu būdu nuimamas plonas kailio sluoksnis, ir kailiai voliojami voliojimo būgne su pju-

venomis, kurios yra sudrėkintos vandeniū ir drėkinančia priemone. Tai atliekama tam, kad iš kailių būtų pašalintas į jų paviršių įsigėręs nepilnai suesterintas monokarboksirūgšties esteris.

5

Išradimą atitinkantys riebiškiai yra skysti ir gali sugerti vandenį arba emulguotis, o tai atitinka aukštesnę, nei vidutinę, lanolino kokybę. Toliau dauguma nepilnai suesterintų monokarboksirūgšties esterių pasi-
10 žymi tokiau geru sugebėjimu įsiskverbti į kailius, kad angliavandenilių, pavyzdžiui mineralinių alyvų ir/arba alkilbenzenų, panaudojimas kartu su jais tampa neberekalingas. Jei riebinimas minkant atliekamas su riebiškiais, kuriuose iš viso nėra arba yra nedideli kiekiai
15 mineralinių alyvų, tai ekstrakcija tirpikliais prieš voliojimo procesą tampa neberekalinga ir atkreinta tirpiklių turinčių ekstrakcijos liekanų utilizavimo problema.

20 Kailiai, kurie buvo riebinėti riebiškiais, turinčiais savosudėtyje nepilnai suesterintus monokarboksirūgšties esterius, yra labai minkšti ir elastingi, ir, lyginant su kailiais, apdorotais lanolinu, turi aiškiai geresnę kvapą, o taip pat pasižymi labai geru atsparumu šviesai
25 ir pageltimui.

Su išradimą atitinkančiais riebiškiais galima pasiekti geras visų rūšių kailių tipų, pavyzdžiui triušių kailių, audinės kailių, ondattos kailių ir nutrijos kailių, vartojamasias savybes.
30

Pavyzdžiai

Įprastu būdu rauginti, plonai nuskusti triušio kailiai
35 kūjinėje minkymo mašinoje buvo apdoroti vienu iš žemiau pateiktų riebiškių:

A riebiklis:

Diglicerino monooleatas

5 **B riebiklis:**

Diglicerino dioleatas

C riebiklis:

10

Triglicerinas, esterintas su 2,5 molio oleino rūgšties

D riebiklis:

15 Prekyboje esantis riebiklis, susidedantis iš 50 svorio % lanolino ir 50 svorio % mineralinės alyvos.

Kiekvienam kailiui buvo panaudota 200 g riebiklio. Buvo minkoma 2 valandas, minkymo temperatūra buvo nuo 33 iki 20 40°C. Baigus kailiai buvo laikomi per naktį ir po to pakabinus džiovinami 24 valandas.

Toliau buvo apdirbami kailiai, apdoroti A, B arba C riebikliais. Jie 1 valandą buvo voliojami voliojimo 25 būgne su pjuvenomis, sudrėkintomis vandeniu ir trupučiu drėkinančios priemonės. Po to panaudotos pjuvenos buvo pakeistos naujomis, taip pat vandeniu ir drėkinančia priemone sudrėkintomis pjuvenomis ir toliau buvo voliojama 1 valandą. Po to panaudotos pjuvenos buvo pakeistos sausomis ir vėl buvo voliojama vieną valandą. 30

Kailiai, apdoroti prekyboje esančiu riebikliu, buvo ekstrahuojami perchloretilenu 2x3 minutes uždaroje sistemoje Biovės nuriebalinimo įrenginyje ir po to 35 2 valandas voliojami voliojimo būgne su pjuvenomis, kurios buvo sudrėkintos vandeniu ir trupučiu drėkinančios priemonės.

Po voliojimo proceso kailiai, apdoroti A-D riebikliais, buvo sudėti į vibracinį būgną, ir per 30 minučių nuo jų buvo pašalintos prikibusios pjuvenos. Ištempus ant kailininko suolo, kailiai buvo voliojami vieną valandą voliojimo būgne su sausomis pjuvenomis, ir po to vibraciniame būgne per 30 minučių nuo jų buvo pašalintos prikibusios pjuvenos.

Žemiau esančioje lentelėje pateiktas A-D riebikliais apdorotų kailių įvertinimas.

Lentelė

Riebiklis	A	B	C	D
Švelnumas/minkštumas	5	5	5	3
Vientisumas	5	5	5	3
Riebalinimas (5=riebalintas)	4	4	4	4
Atspalvis	5	5	5	4
Atspalvis/oda	5	5	5	4
Blizgesys	5	5	5	4
Kailio plaukų tviskėjimas	5	5	5	4
Bendras įvertinimas ¹	5	5	5	4

Įvertinimas: 5 = labai gerai

1 = labai blogai

¹Bendras įvertinimas nėra atskirų reikšmių vidurkis. Bendrame įvertinime buvo vertintas bendras išpūdis.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kailių riebinimo minkant būdas, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad kailiai 30-50°C temperatūroje minkomi su
5 riebiškiais, turinčiais savo sudėtyje nepilnai su-
esterintus C_{6-36} -monokarboksirūgšties ir poliolio, tu-
rinčio nuo 3 iki 22 OH-grupių, esterius, po to kailių
paviršiuje išigėrę nepilnai suesterinti monokarboksi-
rūgšties esteriai pašalinami žinomu būdu voliojant.
- 10 2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kailiai minkomi su riebiškiais, turinčiais sa-
vo sudėtyje nepilnai suesterintus C_{6-36} -monokarboksi-
rūgšties ir poliolių, turinčių nuo 4 iki 15 OH-grupių,
15 esterius, dažniausiai nepilnai suesterintus C_{12-18} -mo-
nokarboksirūgšties ir poliolių, turinčių nuo 4 iki 15
OH-grupių, esterius.
- 20 3. Būdas pagal 1-2 punktus, arba vieną iš šių punktų,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kailiai minkomi su
riebiškiais, turinčiais savo sudėtyje nepilnai su-
esterintą C_{12-18} -monokarboksirūgšties diglicerino esterį
ir/arba nepilnai suesterintą C_{12-18} -monokarboksirūgšties
triglicerino esterį.
- 25 4. Būdas pagal vieną ar kelis punktus 1-3, b e s i -
s k i r i a n t i s tuo, kad kailiai minkomi su
riebiškiais, susidedančiais iš nepilnai suesterintų mo-
nokarboksirūgšties esterių.
- 30 5. Nepilnai suesterintų C_{6-36} -monokarboksirūgšties ir
poliolių, turinčių nuo 3 iki 22 OH-grupių, esterių pa-
naudojimas kailių riebinimui minkant.
- 35 6. Panaudojimas pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad naudojami nepilnai suesterinti C_{6-36} -mo-
nokarboksirūgšties ir poliolių, turinčių nuo 4 iki 15

OH-grupių, esteriai, dažniausiai nepilnai suesterinti C_{12-18} -monokarboksirūgšties ir poliolių, turinčių nuo 4 iki 15 OH-grupių, esteriai.

- 5 7. Panaudojimas pagal vieną arba abu punktus 5-6, b e-
s i s k i r i a n t i s tuo, kad naudojamas nepilnai
suesterintas C_{12-18} -monokarboksirūgšties diglicerino es-
teris ir/ arba nepilnai suesterintas C_{12-18} -mono-
karboksirūgšties triglicerino esteris.