



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010102760/13, 27.06.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.06.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
28.06.2007 JP 2007-170395

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2011 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 27.03.2013 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 2001-247900, 14.09.2001. US 5492539 A1, 20.02.1996. RU 2025490 C1, 30.12.1994. SU 1777608 A3, 23.11.1992. EP 792377 A1, 03.09.1997.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.01.2010

(86) Заявка РСТ:  
JP 2008/061774 (27.06.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2009/001943 (31.12.2008)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

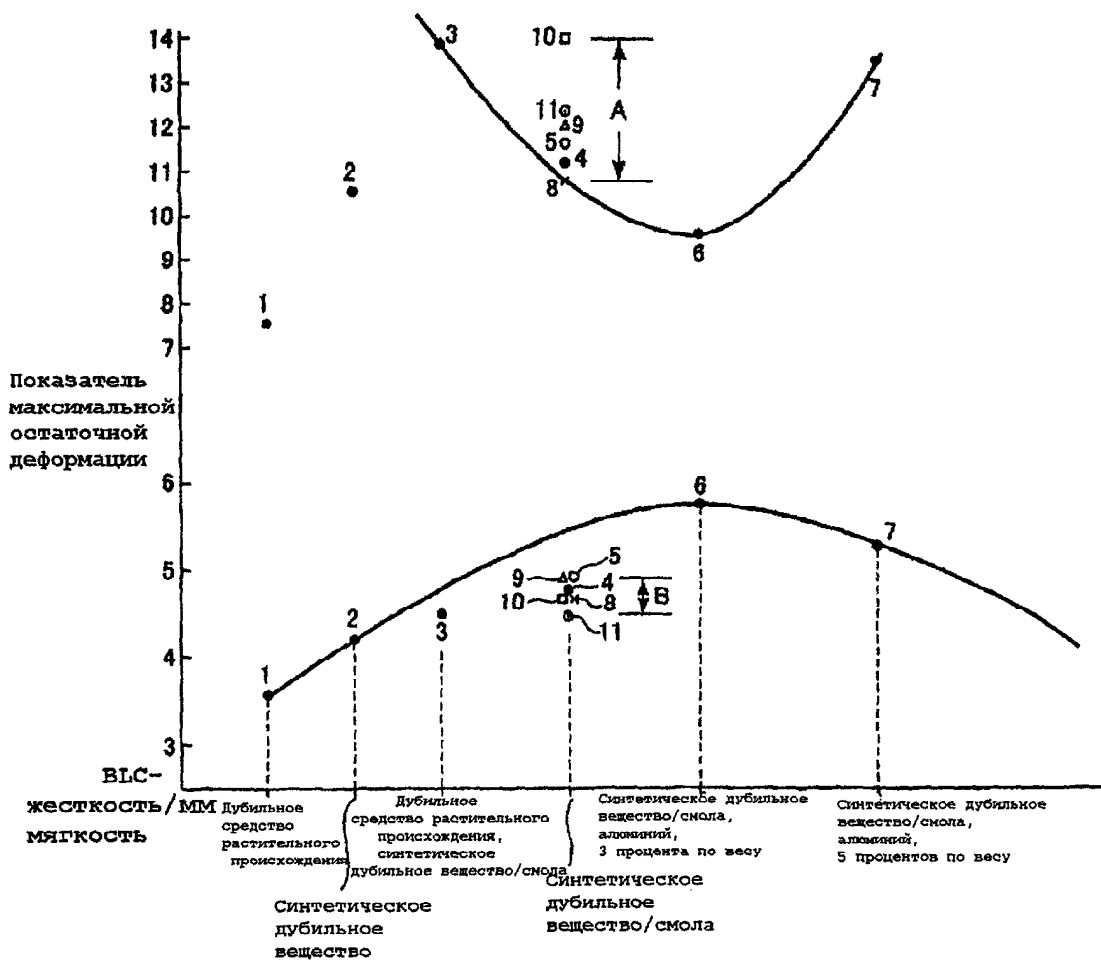
(72) Автор(ы):  
**КАСИВАГУРА Синдзи (JP),  
ЯМАГУТИ Сейдзи (JP),  
ИТО Йосиюки (JP),  
ЯМАГУТИ Такаси (JP)**

(73) Патентообладатель(и):  
**МИДОРИ ХОКУЙО КО., ЛТД (JP),  
ХОНДА МОТОР КО., ЛТД. (JP)**

**(54) КОЖА****(57) Реферат:**

Изобретение относится к коже. Кожа, полученная посредством (1) предварительной обработки перед дублением, (2) процессом дубления, (3) процессом, где используют средство для повторного дубления, которое представляет собой синтетическое дубильное вещество и смолу. При этом средство для повторного дубления использовано для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным жированием с использованием

средства для эмульсионного жирования и (4) последующей обработкой после повторного дубления. Изобретение позволяет получить кожу, имеющую такие характеристики, как уникальная эластичность и мягкость сверх того, что обеспечивается выделанной шкурой, а также способность к восстановлению, которая предотвращает растяжение сверх допустимой степени, но обеспечивает возвращение к своему первоначальному состоянию после употребления. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 5 ил., 3 табл., 1 пр.



ФИГ. 4



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
**C14C 3/00** (2006.01)  
**C14C 9/00** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010102760/13, 27.06.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**27.06.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**28.06.2007 JP 2007-170395**

(43) Application published: **10.08.2011 Bull. 22**

(45) Date of publication: **27.03.2013 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **28.01.2010**

(86) PCT application:  
**JP 2008/061774 (27.06.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2009/001943 (31.12.2008)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KASIVAGURA Sindzi (JP),  
JaMAGUTI Sejdzi (JP),  
ITO Josijuki (JP),  
JaMAGUTI Takasi (JP)**

(73) Proprietor(s):

**MIDORI KhOKUJO KO., LTD (JP),  
KhONDA MOTOR KO., LTD. (JP)**

RU 2 478 120 C2

(54) **LEATHER**

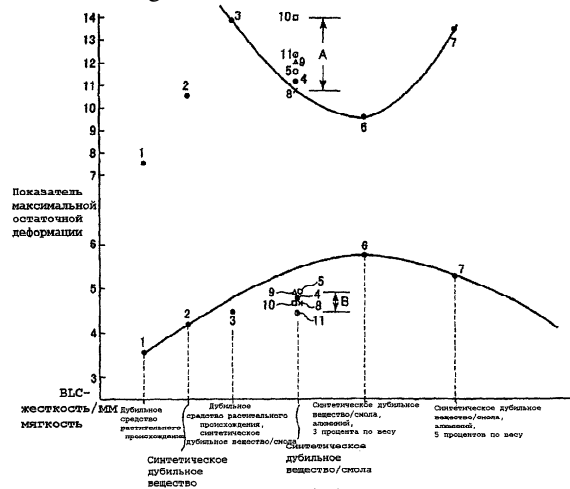
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: leather, obtained by (1) pretreatment before tanning, (2) tanning process, (3) a process using a re-tanning agent which is a synthetic tanning substance and a resin. The re-tanning agent is used for re-tanning with subsequent dyeing and treatment by emulsion oiling using an emulsion oiling agent and (4) subsequent treatment after re-tanning.

EFFECT: invention enables to obtain leather having such characteristics as unique elasticity and softness in addition to providing a dressed coat, as well as the capacity for restoration, which prevents overstretching but enables to return to the initial state after use.

6 cl, 5 dwg, 3 tbl, 1 ex



ФИГ. 4

RU 2 478 120 C2

### Область техники

Настоящее изобретение относится к коже, полученной предварительной обработкой перед дублением, в процессе дубления с использованием глутарового альдегида в качестве дубильного средства, в процессе повторного дубления, включающего повторное дубление, и последующей обработкой после повторного дубления.

### Уровень техники

Любой процесс, где кожу для применения человеком изготавливают из сырьевой шкуры животного, состоит из комбинации серий различных процессов. Процесс изготовления кожи из сырьевой шкуры животного включает: (1) предварительную обработку перед дублением (мездрение) (где отделяют и удаляют ненужные ткани и компоненты, находящиеся на сырьевой шкуре животного, чтобы получить выделанную шкуру), (2) процесс дубления (где выделанную шкуру обрабатывают дубильным средством для придания теплостойкости, устойчивости к коррозии и гибкости, чтобы получить кожу), (3) процесс повторного дубления (где кожу обрабатывают средством для повторного дубления и затем окрашивают и проводят эмульсионное жирование кожи для придания благоприятной комфортности в ощущениях, блеска и водостойкости), и (4) последующую обработку после повторного дубления и процесс чистовой отделки (где подвергнутую повторному дублению кожу высушивают и наносят на нее покрытие).

Все эти процессы могут быть проведены последовательно, но были предприняты попытки получения кожи в виде конечного продукта с разделением этих процессов, например, на выполнение предварительной обработки перед дублением в одном месте и проведение остальных процессов в еще одном месте, или с выполнением процессов вплоть до дубления в одном месте и проведением остальных процессов в еще одном месте.

Для повышения качества получаемой кожи в особенности важно проведение вышеупомянутых (2) процесса дубления, (3) процесса повторного дубления и (4) последующей обработки после повторного дубления и процесса чистовой отделки в достаточной мере, в то же время естественным образом сочетая эти процессы. Среди прочих, важным фактором является выбор дубильного средства и средства для повторного дубления, который определяет качество полученной кожи. Дубильное средство должно проникать в структуру выделанной кожи и тем самым создавать надлежащее количество сшивающих связей между молекулами коллагена. Если сшивание оказывается недостаточным, не повышается теплостойкость кожи. С другой стороны, если сшивание является чрезмерным, ограничивается свобода перемещения волокон в коже, и кожа становится жесткой и легко ломается, хотя ее теплостойкость повышается.

В дополнение к обеспечению вышеупомянутого дубящего действия средство для повторного дубления также должно быть способно расширять мельчайшие зазоры, чтобы увеличить объем кожи и придать ей комфортность в ощущениях. После обработки средством для повторного дубления в мельчайших зазорах, полученных с помощью дубильного средства, действует средство для эмульсионного жирования кожи и обуславливает замещение воды в волокнах кожи масляным средством. В результате текстура уже не становится жесткой или твердой после высушивания, и улучшается смазывание между волокнами, обеспечивая дополнительную гибкость кожи. В недавние годы описана технология оптимизации, помимо всего прочего, цвета, ровности, гибкости, прочности и поведения при воздействии воды

(гидрофобности) кожи и фиксации дубильного средства (Патентная Литература 20).

Дубильное средство и средство для повторного дубления оказывают различные действия и играют разные роли, и традиционно комбинируют различные вещества в качестве дубильного средства и средства для повторного дубления вместо  
5 употребления одних и тех же веществ для обоих средств для дубления и повторного дубления. Хотя число таких и невелико, было предложено использовать одни и те же вещества в качестве дубильного средства и средства для повторного дубления в определенных случаях, вроде таких, какие разъясняются далее. Возможно, это  
10 обусловлено специфическими характеристиками, придаваемыми коже при дублении и повторном дублении, но какой бы ни была причина, это могло бы создать проблему, связанную с выявлением подходящих средств, употребляемых в каждой ситуации.

При обработке кожи технически важно определять, какое средство для  
15 эмульсионного жирования надлежит использовать в дополнение к дубильному средству и средству для повторного дубления.

В результате обобщения многолетнего практического опыта дубильные средства были в основном сведены к хромовым дубильным средствам с использованием  
20 комплекса трехвалентного хрома (Cr). Как считается, хромовые дубильные средства обеспечивают многие благоприятные свойства, среди прочих такие, как высокая теплостойкость с температурным диапазоном усадки на уровне 120°C, более высокая устойчивость к гниению и химикатам, малое изменение структуры волокон дубленой выделанной шкуры, возможность удаления хрома с использованием органических  
25 кислот, гибкость, эластичность и хорошие характеристики окрашивания.

Однако употребление хромовых дубильных средств сопряжено с затруднениями в том плане, что они могут обуславливать загрязнение окружающей среды и создавать  
30 проблемы, связанные с производственной санитарией, и поэтому в обществе назрела потребность в замене хромовых дубильных средств не содержащими хрома дубильными препаратами, а также в разработке новых способов дубления ими.

В патентных заявках, где используются не содержащие хрома дубильные средства, были предприняты попытки пересмотреть употребление традиционно известных  
35 дубильных средств и разработать способы дубления и повторного дубления в поисках новых эффективных свойств кожи, достигаемых с использованием средств для дубления и повторного дубления в сочетании.

Традиционно известные дубильные средства включают соли железа, алюминия (Патентная Литература 15), циркония и прочих металлов, дубильное средство  
40 растительного происхождения, ароматическую сульфоновую кислоту, продукт конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом и другие синтетические дубильные препараты (Патентные Литературные ссылки 4, 7, 10, 11 и 13), продукты конденсации мочевины, меламина и других азотсодержащих основных соединений с альдегидом (Патентная Литература 6), полимерные дубильные средства с использованием акрилового полимера (Патентные Литературные ссылки 13, 14 и 15)  
45 и другие полимеры, и диальдегиды.

Среди не содержащих хрома дубильных средств многообещающим считается глутаровый альдегид (Патентные Литературные ссылки 1, 2, 3, 11, 13 и 15).

При употреблении не содержащих хрома дубильных средств, эффективность  
50 которых не столь высока, как у хромовых дубильных средств, следует руководствоваться простой идеей, которая заключается в комбинировании не содержащего хрома средства для повторного дубления с другим не содержащим хрома средством для повторного дубления, чтобы достигнуть эффективности,

эквивалентной таковой для хромовых дубильных средств.

Средства для повторного дубления, которые могут быть использованы после дубления с использованием хромового дубильного средства, и т.д., помимо всего прочего включают соединения хрома, алюминия, циркония и прочие неорганические дубильные вещества, дубильное средство растительного происхождения, ароматическую сульфоновую кислоту, продукт конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом и другие синтетические дубильные вещества, продукты конденсации аминсоединений с формальдегидом, продукты конденсации мочевины, меламина и других азотсодержащих основных соединений с формальдегидом, акриловый полимер и другие полимерные дубильные вещества, и глутаровый альдегид (Непатентная Литература 1).

Из вышеназванных вариантов многообещающим считают применение синтетических дубильных веществ, таких как ароматическая сульфоновая кислота и продукт конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом (Патентные Литературные ссылки 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10).

Способ комбинирования алифатического диальдегида или анионного ароматического синтетического дубильного вещества (такого как любое сульфированное ароматическое соединение) был известен для использования в качестве средства для повторного дубления после дубления, выполненного с использованием не содержащего хрома дубильного средства, такого как диальдегид (Патентная Литература 11). Вышеупомянутая патентная заявка имеет результатом хорошую белизну и дает кожу, которая проявляет термическую усадку при высокой температуре.

Благоприятные результаты дает комбинирование обработки повторным дублением с использованием дубильного средства, содержащего синтетическое дубильное вещество на основе ароматической сульфоновой кислоты, с обработкой эмульсионным жированием с использованием средства для эмульсионного жирования, содержащего сульфированное масло, сульфонируемое масло и сульфитированное масло (Патентная Литература 9)

Также известно, что сочетание средства для повторного дубления, состоящего из ароматического сульфоната, формальдегида или другой альдегидной смолы, и хромового или другого алюминиевого соединения повышает гибкость и применимо для анионного крашения (Патентная Литература 7). Альдегидные смолы, которые употребляются для вышеупомянутой цели, включают продукт конденсации мочевины и формальдегида, продукт конденсации меламина с формальдегидом и/или продукт конденсации меламина, мочевины и формальдегида.

Наряду с этим, процесс обработки при повторном дублении с использованием от 1 до 2% порошкообразного танина мимозы, дубильного вещества Basyntan (от фирмы BASF) как порошкообразного продукта поликонденсации фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом или смеси парафина и анионного поверхностно-активного вещества (Патентная Литература 8) улучшает характеристики водонепроницаемости и водоотталкивающие свойства кожи.

Известны обрабатывающие средства, состоящие из сульфированных ароматических соединений, альдегида и/или кетона и фенола, крезол и дигидроксидифенилметана, и мочевины и производных мочевины (Патентная Литература 10). Эти обрабатывающие средства действуют так, что сообщают коже повышенную плотность и однородность по глубине.

Известна также обработка с использованием гомосополимера диальдегида и

акриловой кислоты или метакриловой кислоты, и акрилатного сополимера или другого полимерного соединения (Патентная Литература 13). Хотя в названном изобретении в качестве средства для повторного дубления используют танин, определенно отвергается использование дубильного средства растительного происхождения или синтетического дубильного вещества.

Также известна обработка, предусматривающая формирование мицеллы при добавлении воды, путем комбинирования средства для повторного дубления, составленного продуктом конденсации сульфированного фенола или крезола с формальдегидом, продукта конденсации нафталинсульфоновой кислоты с формальдегидом или акрилатного сополимера или средства для эмульсионного жиrowания кожи (Патентная Литература 12). Эта обработка считается предпочтительной в плане гибкости и характеристик крашения.

В дополнение, в Патентной Литературной ссылке 14 описано применение полиакриловой кислоты и т.д. для предотвращения пылеобразования, тогда как известна также обработка, в которой употребляют смесь, содержащую дубильное средство и/или акриловое полимерное основание, а также оксид кремния в состоянии коллоидальной суспензии (Патентная Литература 15). В указанном изобретении применяют комбинацию органического дубильного вещества и акрилового полимера.

Далее, среди прочих известна полностью биоразложимая кожа, которая получается (I) предварительным дублением с использованием дубильного средства, содержащего альдегидную группу или остаток карбамоилсульфоновой кислоты, (II) повторным дублением с использованием полиаспарагиновой кислоты и/или амида полиаспарагиновой кислоты, (III) предварительным крашением с использованием полиуретана и природных вспомогательных веществ, и чистовой отделкой с использованием полиуретана и/или сложного полиэфирамида, и, если необходимо, (IV) последующей обработкой с использованием консерванта кожи (Патентная Литература 16).

Известен еще один способ дубления, в котором предварительное дубление производят вымачиванием выделанной шкуры в смеси растворов глутарового альдегида, алкилированного комплексного активатора, имеющего сродство к волокнам выделанной шкуры, и растительного масла или рыбьего жира или минерального масла, с последующим вымачиванием в смеси растворов дубильного вещества, алкилированного комплексного активатора, имеющего сродство к волокнам выделанной шкуры, и растительного масла или рыбьего жира или минерального масла, имеющего дубящие свойства (Патентная Литература 17).

Имеется также изобретение, имеющее отношение к повторному дублению с использованием рыбьего жира трески, в котором дубление выполняют с использованием глутарового альдегида, тогда как рыбий жир трески помещают в барабан в качестве жирового дубителя, и барабан вращают с одновременным повышением температуры для проведения жирового дубления (Патентная Литература 18). В этом изобретении получают кожу, не содержащую формалина.

Вышеописанные соединения имеют отношение к дублению и повторному дублению, которые обеспечивают достижение более благоприятных характеристик гибкости и крашения по сравнению с традиционным дублением и повторным дублением. Конкретные операции включают комбинирование конкретных обрабатываемых средств для дубления и повторного дубления, или даже комбинирование синтетического дубильного средства со смолой в случае синтетического дубильного вещества. Они не включают никакого процесса дубления

или повторного дубления, выполняемого с целью достижения того, что предполагается авторами настоящего изобретения во время повторного дубления, как разъясняется ниже.

5 В дополнение к необходимости преобразования процесса изготовления кожи в процесс, в котором употребляют не содержащие хрома дубильные средства, кожи, полученные путем обработки с использованием не содержащего хрома средства для дубления или повторного дубления, теперь должны иметь характеристики, эквивалентные или превосходящие таковые, типичные для кож, полученных  
10 обработкой с использованием традиционного хромового средства для дубления или повторного дубления.

С точки зрения пользователей кожаных продуктов в автомобильной промышленности и т.д., то, что требуется, представляет собой кожу, имеющую  
15 различные характеристики, сравнимые с традиционными таковыми или еще более лучшими характеристиками, вместо стремления получить кожу, которая просто является приятной на ощупь, гибкой или выглядит роскошной. Более конкретно, кожи, традиционно применяемые для автомобильных кресел, должны быть рассчитаны на растяжение в условиях предполагаемого применения, или специально в  
20 благоприятном окружении, где кожа не подвергается какой-либо излишней нагрузке. Однако когда кожу рассчитывают на то, что она будет подвергаться существенной нагрузке, то нежелательно дальнейшее, и в конечном счете избыточное, растяжение кожи вследствие такой нагрузки, если и когда таковая приложена. Для тяжелого человека, когда он садится, нежелательно полностью проваливаться в кресло. Кресло  
25 должно иметь приемлемый уровень способности к восстановлению (возвратности) для фиксирования всего тела человека в кресле с плотной поддержкой тела в нижней части спины, когда человек усаживается в кресло, и позиционирования его или ее тела в кресле в надлежащем положении. Кроме того, кресло должно иметь такие  
30 характеристики, что, как только человек покидает кресло, оно будет возвращаться к своей первоначальной форме. Если кресло не полностью возвращается к своей первоначальной форме, то поверхность сиденья будет оставаться вогнутой и тем самым выглядеть уродливой, или же боковые валики кресла (приподнятые зоны по  
35 обеим сторонам поверхности сиденья) будут образовывать складки просто вследствие трения с телом каждого человека, который входит в транспортное средство или выходит из такового. Более того, пленочное покрытие не должно отслаиваться из-за таких складок.

Для удовлетворения вышеназванных требований были описаны решения, которые  
40 включают армирование кожи путем обработки полимером для уменьшения растяжения кожи или ламинирование верха кожи полимером, чтобы предотвратить растяжение кожи, поскольку разрешение этих проблем улучшением характеристик кожи путем дубления посчитали затруднительным. Однако если предпринимаются  
45 такое контрмеры, между кожей и полимером, которые должны быть соединены при обработке полимером, или другой кожей, нанесенной в форме покрытия на верхнюю поверхность, возникает несовпадение вследствие различия характеристик, в этом случае удовлетворительные результаты не могут быть получены. Есть изобретение, которое нацелено на изготовление гибкого кожаного ламината, состоящего из гибкой  
50 ткани и гибкой кожи, причем направление высокой гибкости вышеупомянутой ткани практически совпадает с направлением высокой гибкости вышеупомянутой кожи в заранее определенной области вышеупомянутой кожи (Патентная Литература 19). Однако для этого требуются весьма трудоемкие операции.



Авторы настоящего изобретения посчитали, что для разрешения вышеупомянутых проблем, во избежание разъясненных выше нежелательных эффектов, было бы необходимым улучшение характеристик самой кожи, и такие улучшенные характеристики, недоступные для материала в состоянии выделанной шкуры, должны

быть достигнуты с помощью дубления и повторного дубления.

Авторы настоящего изобретения понимали, что для получения новой кожи для превосходных автомобильных кресел должен быть реализован способ изготовления кожи, которая имеет уникальную упругость и мягкость, сверх того, что обеспечивается выделанной шкурой, имеет способность к восстановлению, которая предотвращает растяжение за пределы состояния, из которого уже невозможно возвращение к первоначальной форме, не ухудшается с течением времени и обеспечивает превосходные ощущения, связанные с кожей. Такая кожа имеет уникальную эластичность и мягкость сверх того, что обеспечивается выделанной шкурой, а также способность к восстановлению, которая предотвращает растяжение сверх допустимой степени. Исследование было начато с целью получения такой кожи.

Патентная Литература 1: Патент США №2941859

Патентная Литература 2: Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 1-292100

Патентная Литература 3: Японская Выложенная Патентная Заявка №2005-272725

Патентная Литература 4: Японская Выложенная Патентная Заявка №Sho 56-28300

Патентная Литература 5: Японская Выложенная Патентная Заявка №55-23193

Патентная Литература 6: Японская Выложенная Патентная Заявка №55-50099

Патентная Литература 7: Японский Перевод РСТ Патентной Заявки №2001-513831

Патентная Литература 8: Японская Выложенная Патентная Заявка №2000-119700

Патентная Литература 9: Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 11-158500

Патентная Литература 10: Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 10-101757

Патентная Литература 11: Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 8-232000

Патентная Литература 12: Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 10-195500

Патентная Литература 13: Японский Перевод РСТ Патентной Заявки №10-508644

Патентная Литература 14: Японская Выложенная Патентная Заявка №2001-187882

Патентная Литература 15: Японский Перевод РСТ Патентной Заявки №2001-503086, Патент №3834064)

Патентная Литература 16: Японский Перевод РСТ Патентной Заявки №2001-513129

Патентная Литература 17: Японская Выложенная Патентная Заявка №2001-247900

Патентная Литература 18: Японская Выложенная Патентная Заявка №2005-272725

Патентная Литература 19: Японский Перевод РСТ Патентной Заявки №2000-506564

Патентная Литература 20: Японская Выложенная Патентная Заявка №2004-149797

Непатентная Литература 1: Shinpan Nikaku Kagaku (New Leather Science), 25 ноября 1992 года. Японская Ассоциация Технологии Кожи, стр.46-62

Сущность изобретения

Проблемы, решаемые изобретением

Настоящее изобретение направлено на проведение дубления без применения хрома с использованием глутарового альдегида в качестве дубильного средства, выполнение повторного дубления, с последующими обработками для крашения и эмульсионного жирования, для получения кожи, имеющей большую гибкость, чем другие кожи, полученные дублением с использованием традиционного хромового дубильного средства или традиционно известного глутарового альдегида, и повторным дублением с использованием средства для повторного дубления, с последующими обработками для крашения и эмульсионного жирования, вместе с тем в то же время получая кожу,

имеющую такие характеристики, как уникальная эластичность и мягкость сверх того, что обеспечивается выделанной шкурой, а также способность к восстановлению, которая предотвращает растяжение сверх допустимой степени, но обеспечивает

5 Средства разрешения проблем

[1] При разрешении вышеупомянутых проблем авторы настоящего изобретения полагали, что, поскольку задача заключается в получении кожи с характеристиками, недостижимыми до настоящего времени, эти характеристики полученной кожи

10 должны быть измерены количественно, и результаты измерений должны быть использованы для оценки кожи. Соответственно этому, нижеследующие показатели были измерены для определения степени достижения таких характеристик.

Для оценки, действительно ли «кожа имеет уникальную эластичность и мягкость

15 сверх того, что обеспечивается выделанной шкурой, имеет способность к восстановлению, которая не позволяет коже растягиваться за пределы состояния, из которого уже невозможно возвращение к первоначальной форме, и обеспечивает

превосходные ощущения, часто связываемые с кожей», в качестве новых стандартов оценки были приняты показатели «BLC-жесткость/мягкость» ("BLC" -

20 сертификационный центр кожевенного института Конфедерации Британской Промышленности) и «максимальное соотношение остаточной деформации», и измеренные значения которых были использованы для проведения экспертизы.

[2] Способы оценки вышеназванных показателей разъяснены ниже.

(1) Показатель «BLC-жесткость/мягкость» измеряют как глубину, на которую

25 испытательный образец кожи продавливается при сдавливании с нагрузкой 500 г на единицу площади. Он представляет собой меру гибкости и упругости и выражается в мм. Значение «BLC-жесткость/мягкость» является показателем гибкости.

(2) Показатель максимальной остаточной деформации измеряют по серии

30 отдельных испытательных образцов из кожи в двух ортогональных направлениях по X-оси и Y-оси. Из измеренных показателей остаточной деформации наибольшее значение принимают за максимальный показатель остаточной деформации. Показатель остаточной деформации выражается процентным удлинением, когда

образец растягивают под нагрузкой 8 кг, относительно стандартного удлинения,

35 измеренного после снятия нагрузки и возвращения образца к своей первоначальной форме, и предполагается быть мерой способности к восстановлению.

Два вышеназванных показателя измеряли для вынесения суждения о состоянии кожи, и кожу признавали пригодной, когда оба результата находились в пределах

40 удовлетворительных диапазонов.

[3] Далее, для разрешения вышеупомянутых проблем испытывали разнообразные комбинации средств для повторного дубления и эмульсионного жирования, и состояние полученных кож оценивали на основе вышеупомянутых показателей «BLC-жесткость/мягкость» и «максимальная остаточная деформация».

45 [4] Все способы, с помощью которых вышеупомянутые проблемы могли бы быть разрешены, разъясняются ниже:

А. «Кожа, полученная посредством (1) предварительной обработки перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют

50 глутаровый альдегид, (3) процессом, где используют средство для повторного дубления, которое представляет собой синтетическое дубильное вещество и смолу, причем синтетическое дубильное вещество образовано (а) продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической

сульфоновой кислоты и продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера  
5 ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (c) глиоксалем, причем смола образована (a) полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) продуктом  
10 поликонденсации меламина с формальдегидом, при этом средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, использовано для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным жированием с использованием средства эмульсионного жирования, образованного (a)  
15 синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.»

В. «Кожа, полученная посредством (1) предварительной обработки перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют  
20 глутаровый альдегид, (3) процессом, где использовано средство для повторного дубления, которое образовано синтетическим дубильным веществом, смолой и соединением алюминия, причем синтетическое дубильное вещество образовано (a)  
продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической  
25 сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (c)  
30 глиоксалем, причем смола образована (a) полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) продуктом  
поликонденсации меламина с формальдегидом, при этом средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, использовано для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным  
35 жированием с использованием средства для эмульсионного жирования, образованного (a) синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.»

С. «Кожа согласно пункту А, в которой вышеупомянутое средство для повторного дубления, образованное синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30  
40 процентов по весу и смолой в количестве от 13 до 25 процентов по весу, оба относительно 100 процентов по весу строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество образовано (a) от 0,45 до 0,50 продуктом  
45 конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты с продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим  
50 соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты с метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (c) от 0,10 до 0,15 глиоксалем, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем

вышеупомянутая смола образована (а) от 0,67 до 0,72 полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) от 0,28 до 0,33 продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем средство для эмульсионного жирования образовано (а) синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, использовано в количестве от 15 до 19 процентов по весу относительно 100 процентов по весу строганой кожи.»

10 D. «Кожа согласно пункту А или С, в которой образец, взятый из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, соответствует условиям, включающим значение показателя «BLC- жесткость/мягкость» 4,42 мм или более, но 4,90 мм или менее, и значение показателя максимальной остаточной деформации 10,7 или более, но 13,9 или менее.»

15 E. «Кожа согласно пункту В, в которой вышеупомянутое средство для повторного дубления образовано синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30 процентов по весу, смолой в количестве от 13 до 25 процентов по весу, и алюминием в количестве от 0,7 до 4,0 процентов по весу, все относительно 100 процентов по весу строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество образовано (а) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты с продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты с метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (с) от 0,10 до 0,15 глиоксалем, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем вышеупомянутая смола образована (а) от 0,67 до 0,72 полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) от 0,28 до 0,33 продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем средство для эмульсионного жирования образовано (а) синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, использовано в количестве от 15 до 19 процентов по весу относительно 100 процентов по весу строганой кожи.»

40 F. «Кожа согласно пунктам В или Е, в которой образец, взятый из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, соответствует условиям, включающим значение «BLC-жесткость/мягкость» 5,0 мм или более, и значение показателя максимальной остаточной деформации 10% или менее.»

#### Результаты изобретения

45 (1) Для получения кожи согласно настоящему изобретению не употребляется хром в качестве дубильного средства, и тем самым кожа не содержит хрома, и поэтому названная кожа имеет характеристики, до сих пор недостижимые для кож, полученных дублением или повторным дублением с использованием общеупотребительного хромового дубильного средства или глутарового альдегида в качестве средства для повторного дубления, является гибкой и имеет уникальную эластичность и мягкость сверх того, что может быть обеспечено выделанной шкурой, и также имеет характеристики способности к восстановлению, которые предотвращают растяжение

кожи за пределы состояния, из которого уже невозможно возвращение к первоначальной форме.

(2) Если используют средство для повторного дубления, составленное синтетическим дубильным веществом и смолой, то испытательные образцы, взятые из части полученной кожи, включают таковые, имеющие благоприятные характеристики, такие как показатель «VLC-жесткость/мягкость» на уровне 4,42 мм или более, но 4,90 мм или менее, и показатель максимальной остаточной деформации на уровне 10,7 или более, но 13,9 или менее. Никакая кожа, имеющая такие благоприятные характеристики, не была доступна до настоящего времени.

(3) Если используют средство для повторного дубления, составленное синтетическим дубильным веществом, смолой и алюминием, то испытательные образцы, взятые из части полученной кожи, включают таковые, имеющие значение «VLC-жесткость/мягкость» на уровне 5,0 мм или более, и показатель максимальной остаточной деформации на уровне 10% или менее. Никакая кожа, имеющая такие благоприятные характеристики, не была доступна до настоящего времени, и такая кожа является более подходящей, чем вышеупомянутая кожа.

Краткое описание чертежей

[Фиг.1] Разъяснение того, где берут образцы кожи.

[Фиг.2] Чертеж, иллюстрирующий измерение образца для показателя «соотношение остаточной деформации».

[Фиг.3] Чертеж, иллюстрирующий прибор для испытания жесткости/мягкости кожи.

[Фиг.4] График, сравнивающий значения показателей «максимальной остаточной деформации» и «VLC-жесткость/мягкость», связанных с применением средств 1-4 для повторного дубления.

[Фиг.5] График, показывающий, как надлежащий диапазон содержания алюминия рассчитывают на основе дубильного средства 4.

Описание ссылочных позиций

1: Клавиша управления

2: Верхний рычаг

3: Верхнее устройство фиксации кожи

4: Рабочая рукоятка

5: Нижнее устройство фиксации кожи

6: Нагрузочный плунжер

7: Циферблат

Наилучший вариант исполнения изобретения

Ниже разъясняются признаки каждого способа, реализуемого для получения кожи, удовлетворяющей настоящему изобретению.

А. «Кожа, полученная (1) предварительной обработкой перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют глутаровый альдегид, (3) процессом, где употребляют средство для повторного дубления, которое состоит из синтетического дубильного вещества и смолы, из которых синтетическое дубильное вещество состоит из (а) смеси ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (с) глиоксаля, причем смола образована (а) полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, в

котором средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, используют для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также обработкой для эмульсионного жирования с использованием средства для эмульсионного жирования, составленного (а) синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.»

Ниже разъясняются признаки каждого способа, реализуемого для получения кожи, удовлетворяющей настоящему изобретению.

А. «Кожа, полученная (1) предварительной обработкой перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют глутаровый альдегид, (3) процессом, где употребляют средство для повторного дубления, которое состоит из синтетического дубильного вещества и смолы, из которых синтетическое дубильное вещество состоит из (а) продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смеси ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением или смеси ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением, и (с) глиоксаля, причем смола составлена (а) полимером(-ами) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и смесью таковых, и сополимером(-ами) таковых и смесью таковых, и (b) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, в котором средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, используют для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным жированием с использованием средства для эмульсионного жирования, составленного (а) синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.»

Ниже разъясняется процентное содержание каждого компонента в пункте А.

С. «Кожа согласно пункту А, отличающаяся тем, что вышеупомянутое средство для повторного дубления составлено синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30 процентов по весу и смолой в количестве от 13 до 25 процентов по весу, оба относительно 100 процентов по весу строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество образовано (а) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты с продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты с метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением, и (с) от 0,10 до 0,15 глиоксалем (все является весовыми соотношениями, сумма каковых составляет 1,00), причем вышеупомянутая смола образована (а) от 0,67 до 0,72 полимером(-ами) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и смесью таковых, и сополимером(-ами) таковых и смесью таковых, и (b) от 0,28 до 0,33 продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом (все является весовыми соотношениями, сумма каковых составляет 1,00), в котором средство для эмульсионного жирования, составленное (а)

синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, используют в количестве от 15 до 19 процентов по весу относительно 100 процентов по весу строганой кожи».

Ниже подробно разъясняются все способы, использованные для получения кожи согласно пунктам А или С.

(1) Ниже разъясняется предварительная обработка перед дублием.

Сырьевую шкуру, взятую из шкуры взрослой коровы, вымачивают в воде и промывают водой, после чего шкуру извлекают и механически очищают от клейких наслоений (жира и мездры) на задней стороне, и очищенную шкуру вымачивают в растворе извести для растворения шерсти на поверхности шкуры, и затем грязь удаляют с поверхности шкуры, и раствор извести проникает в шкуру для разрыхления волокон, после чего нож ленточной раскройной машины используют для разделения шкуры на лицевой слой (передняя сторона шкуры) и изнаночный слой (спинок) (задняя сторона шкуры). В этом процессе вышеописанную обработку выполняют с целью удаления кератина с поверхности и эластина с нижнего слоя. Полученная кожа не содержит никаких иных компонентов структуры шкуры, нежели коллагеновые волокна. Вышеописанная обработка является таковой, которая практиковалась традиционно, и может быть использован любой способ обработки, уже ставший общепринятым, насколько таковой представляется приемлемым.

(2) Ниже разъясняется способ «дублиения». Лицевой слой и изнаночный слой, полученные в предшествующем процессе, подвергают декальцификации путем нейтрализации извести из предшествующего процесса (набрызгиванием воды с отрегулированной величиной рН и проведением обработки, чтобы облегчить действие расщепляющего белка фермента; более конкретно, с использованием воды при температуре от 30 до 35°C или воды, содержащей гидросульфит натрия, который, в свою очередь, содержит от 1 до 2% хлорида аммония) и ферментативного разложения в присутствии расщепляющего белка фермента (где употребляют средство для смягчения кожи, содержащее панкреатин или другой фермент) (путем обработки для проникновения воды, содержащей расщепляющий фермент, или обработки с использованием воды, которая содержит от 0,8 до 1,2% ферментного реагента и 0,5% хлорида аммония), после которых коллагеновая структура размягчается, и фермент удаляют, и затем проводят дублием с использованием дубильного средства. Употребляемая здесь конкретная операция представляет собой пропитывание водой, которая содержит дубильное средство.

В качестве дубильного средства употребляют глутаровый альдегид. Глутаровый альдегид представляет собой альдегид, имеющий две СНО-группы (описание Патента США №2941859 и Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 8-232000). Известны разнообразные способы получения глутарового альдегида. Например, он может быть получен из алкоксидигидропирана и воды в присутствии катализатора (Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 8-59535, Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 2003-508458 и Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 8-4098). Может быть приобретен и использован любой продукт, имеющийся в продаже на рынке.

Глутаровый альдегид употребляют в количестве от 1 до 10 процентов по весу относительно веса шкуры.

Обработку проводят в течение времени от 8 до 12 часов при температуре от 20 до 30°C в условиях с величиной рН от 1,8 до 5. Поскольку с дубильным средством в этой обработке используют воду с температурой приблизительно 30°C, при употреблении

глутарового альдегида температура термической усадки составляет от 65 до 70°C.

Серия стадий обработки, включающих декальцификацию, ферментативное расщепление и дубление, проводят в течение определенного периода времени в одном и том же барабане. Когда операция дубления завершается, шкуру дегидратируют и растягивают/уточняют до желательной толщины, после чего заднюю сторону подвергают строганию для выравнивания по толщине (эта операция называется «строгание»), и также обрезают лишние части на краях шкуры (эта операция называется «шерфование»).

(3) Далее разъясняется процесс «повторного дубления». Кожу, полученную в процессе дубления, подвергают повторному дублению с использованием средства для повторного дубления, составленного синтетическим дубильным веществом и смолой, с последующими крашением и эмульсионным жированием с помощью средства для эмульсионного жирования. Повторное дубление, крашение и эмульсионное жирование выполняют в течение определенного периода времени, соответственно, в одном и том же барабане.

Что касается средства для повторного дубления, то названное средство для повторного дубления используют при соотношении от 20 до 30 процентов по весу синтетического дубильного вещества и от 13 до 25 процентов по весу смолы, относительно 100 процентов по весу строганой кожи.

Перед выполнением повторного дубления проверяют полноту нейтрализации. Каплю химического рН-индикатора наносят на срез кожи и слой, где наблюдается изменение цвета. В грубом приближении значение рН должно составлять примерно от 5 до 6 для поверхностного слоя и примерно от 3 до 4 для внутреннего слоя в случае кожи для верха обуви.

В процессе повторного дубления дубильные средства, такие как синтетическое дубильное вещество, которые находятся в растворенном в воде состоянии, предпочтительно используют в количестве от 50 до 200 процентов по весу относительно веса применяемой кожи.

Значение рН должно варьировать в диапазоне от 3,0 до 8,0, или более предпочтительно в диапазоне от 3,5 до 6,5. Обработку для повторного дубления предпочтительно следует проводить в течение времени от 1,5 до 24 часов, или, более конкретно, от 2 до 8 часов.

Вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество составлено (а) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (с) от 0,10 до 0,15 глиоксалем (все является весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00).

Вышеупомянутая смесь ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом (весовое соотношение которых составляет 1,0) представляет собой смесь ароматической сульфоновой кислоты в количестве более чем 0, но не превышающем 0,3 части (весовое соотношение) и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом в количестве от менее чем 1 до 0,7 части (весовое соотношение).

Смесь ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического



полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением (весовое соотношение которых составляет 1,0) представляет собой смесь ароматической сульфоновой кислоты в количестве более чем 0, но не превышающем 0,3 части (весовое соотношение), и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением в количестве от менее чем 1 до 0,7 части (весовое соотношение).

Вышеупомянутая ароматическая сульфоновая кислота представляет собой моносulфоновое или дисульфоновое производное, или соль таковых, полученное сульфированием ароматического соединения, выбранного из группы, состоящей, среди прочих, из бензола, фенилбензола, дифенилового простого эфира и нафталина. Такая ароматическая сульфоновая кислота также известна по ее употреблению в качестве средства для повторного дубления (описание к Патенту Германии №578578, описание к Патенту США №2315951, описание к Патенту США №3906037, Японская Выложенная Патентная Заявка №Sho 56-28300).

Более конкретно, употребляют нафталинсульфоновую кислоту, фенолсульфоновую кислоту, сульфированный дитолиловый простой эфир, 4,4'-дигидроксидифенилсульфон, сульфированный дифенилметан или сульфированный бифенил, сульфированный терфенил, или бензолсульфоновую кислоту, нафталиндисульфоновую кислоту, бензолдисульфоновую кислоту, дисульфированный дитолиловый простой эфир, 4,4'-дигидроксидифенилдисульфон, дисульфированный дифенилметан, дисульфированный бифенил, дисульфированный терфенил или бензолдисульфоновую кислоту.

Может быть использована смесь любой из вышеназванных фенолсульфоновых кислот и продукта конденсации любой из вышеназванных фенолсульфоновых кислот с формальдегидом. Более конкретно, могут быть применены продукты Synectan PN, Synectan WF (оба от фирмы Zeneca), Tanigan LH (от фирмы Bayer), Forestane DW (от фирмы Forest), и т.д.

Может быть использована смесь любой из вышеназванных нафталинсульфоновых кислот и продукта конденсации любой из вышеназванных нафталинсульфоновых кислот с формальдегидом. Более конкретно, может быть применен продукт Synectan ACNN (от фирмы Zeneca).

Примеры включают дубильные средства, которые содержат Tanigan 3LN (от фирмы Bayer), Basyntan DLX (от фирмы BASF), Forestane LC (от фирмы Forest) или другую смесь фенолсульфоновой кислоты и продукта конденсации такой фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом, или смесь нафталинсульфоновой кислоты и продукта конденсации нафталинсульфоновой кислоты с формальдегидом, такой как PSA (фенолсульфоновая кислота) или NSA (нафталинсульфоновая кислота) из продуктов Tanigan 3LN (от фирмы Bayer), Basyntan DLX (от фирмы BASF), Forestane LC (от фирмы Forest), и т.д.

Следует отметить, что средняя молекулярная масса такой смеси нафталинсульфоновой кислоты и продукта конденсации нафталинсульфоновой кислоты с формальдегидом составляет от 400 до 4000, тогда как таковая для такой смеси фенолсульфоновой кислоты и продукта конденсации фенолсульфоновой кислоты с формальдегидом составляет от 200 до 2000.

Ниже разъясняется метиленовый циклический полимер ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением.

Гидроксиароматическое соединение представляет собой фенол, крезол или дигидроксидифенилметан.

Метиленовый циклический полимер ароматической сульфоновой кислоты с гидроксикарбонильным соединением представляет собой продукт конденсации вышеупомянутого гидроксикарбонильного соединения с формальдегидом, или продукт конденсации сульфированного фенола с формальдегидом, или продукт конденсации сульфированного фенола или крезола с формальдегидом, или продукт конденсации 4,4'-дигидроксидифенилсульфона и (гидрокси)аллилсульфоновой кислоты с формальдегидом, продукт конденсации содержащего сульфоновый фрагмент ароматического гидроксисоединения и аллилгалогенида с формальдегидом, или продукт конденсации фенола и фенолсульфоновой кислоты с мочевиной и формальдегидом (Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 8-232000 и Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 10-101757).

Глиоксаль представляет собой соединение, используемое не только в дубильном средстве согласно настоящему изобретению, но также в средстве для обработки волокнистых материалов, средстве для выделки бумаги, для укрепления почвы или в качестве промежуточного продукта в органическом синтезе.

Известные общие способы получения глиоксаля включают окисление соответствующего спиртового соединения, глутарового альдегида и т.д., среди которых известен способ окисления и дегидрирования этиленгликоля в присутствии серебряного катализатора (публикация Патентной Заявки №Sho 61-54011 и Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 6-329575). Может быть приобретено и использовано любое такое известное вещество.

Вышеупомянутая смола составлена (а) полимером(-ами) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и смесью таковых, и сополимером(-ами) таковых или смесью таковых, в количестве от 0,67 до 0,72 части, и (б) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом в количестве от 0,28 до 0,33 части (все части в весовых соотношениях, сумма каковых составляет 1,00).

Полимер(-ры) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты имеет(-ют) отношение к полимеру, получаемому полимеризацией мономеров, выбранных из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты и сложного эфира метакриловой кислоты, и смеси таких полимеров.

Кроме того, сополимер(-ры) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты имеет(-ют) отношение к сополимеру, составленному мономерами, выбранными из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты и сложного эфира метакриловой кислоты, или смеси таких сополимеров.

Сополимер(-ры) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты также включает(-ют) привитый полимер, получаемый полимеризацией мономеров, выбранных из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты и сложного эфира метакриловой кислоты, с последующей дополнительной полимеризацией таких полимеризованных мономеров.

Полимер должен иметь среднюю молекулярную массу предпочтительно от 1000 до 250000, или более предпочтительно от 1000 до 100000. Может быть приобретен и использован любой продукт, имеющийся в продаже на рынке.

Вышеупомянутые смолы добавляют для придания вязкоупругих характеристик (свойств резины), а также жесткости и способности противостоять удлинению. Как

считается, эти акриловые смолы вносят существенный вклад в улучшение соотношения остаточной деформации (способности легко возвращаться к первоначальной форме после удлинения) благодаря приданию коже эластичности. Однако нежелательно употребление акриловых смол в количестве, превышающем  
5 необходимое, поскольку, вследствие характеристик таких смол, это слишком заметно ухудшало бы характеристики кожи. Соответственно этому, при употреблении акриловых смол важно придерживаться вышеупомянутых рамок.

Из Японской Выложенной Патентной Заявки №Sho 56-59900, Японской  
10 Выложенной Патентной Заявки №Sho 56-161500 и т.д. известно, что акриловые кислоты, метакриловые кислоты и смеси таковых, или полимеры на основе сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и акрилаты или метакрилаты употребляются в качестве дубильных средств. Однако сообщалось,  
15 что эти дубильные средства в некоторых случаях имеют недостаточную устойчивость и поэтому создают трещины на поверхности (Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 4-89900 и Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 9-95700), и соответственно этому при использовании этих дубильных средств нужно следовать предложенным в настоящем изобретении комбинациям.

20 Продукт поликонденсации меламина с формальдегидом

Применение смол, составленных продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, описано в Японской Выложенной Патентной Заявке №Sho 63-89600, Японской Выложенной Патентной Заявке №Sho 63-89599 и т.д.

25 Эффективное соотношение меламина и формальдегида составляет приблизительно от 1:1,5 до 1:6.

Также эффективно применение смеси смол или смешанной смолы, составленной меламино-формальдегидной смолой, образованной из меламино-формальдегидного полимера и анионного полимера.

30 Далее, также эффективна этерификация по меньшей мере части меламино-формальдегидной пары с использованием простого эфира гликоля или алкилгликолевого простого эфира, и применение такой этерифицированной меламино-формальдегидной пары.

35 Как предполагается, меламиновая смола придает коже объемность, причем комбинация акриловой смолы и меламиновой смолы приводит к благоприятным результатам, продемонстрированным в настоящем изобретении.

В процессе крашения крашение выполняют с использованием красителей.

40 В процессе крашения красители и пигменты используют соответственно цвету окрашиваемой кожи.

Кожу, полученную вышеупомянутым способом обработки, окрашивают с использованием кислотных красителей на водной основе. Кислотные красители на водной основе состоят из среды на водной основе, красителя и других компонентов. Среда на водной основе имеет отношение к воде или смеси воды и спирта или другой  
45 водорастворимой среды. Что касается красителей, то могут быть использованы любые красители, насколько таковые пригодны для придания коже цвета, примеры которых включают кислотные красители и активные красители, и т.д.

50 В процессе эмульсионного жирования кожу обрабатывают средством для эмульсионного жирования.

Процесс эмульсионного жирования представляет собой обработку, проводимую после процесса крашения с последующим повторным дублением, где используют жировое средство, называемое «средство для эмульсионного жирования», для

придания гибкости, необходимой для кожаных продуктов. Средство для эмульсионного жирования составляют так, чтобы оно легко проникало сквозь кожу.

5 Кожу, обработанную в процессе эмульсионного жирования после процесса крашения, смачивают водой, и вода, присутствующая в пучках волокон и между  
5 волокнами, обеспечивает возможность сохранения гибкости волокон. Однако как только вода высыхает, волокна слипаются друг с другом, и тем самым волокна и структура становятся жесткими. Соответственно этому, целесообразнее обрабатывать кожу, прежде чем она высохнет, с использованием масляного средства, составленного  
10 из вещества, которое препятствует слипанию волокон. Это вещество также выполняет дополнительную функцию защиты волокон кожи (характеристики водоотталкивания, водонепроницаемости), придания комфортности в ощущениях и объемности. Все это является целью процесса эмульсионного жирования с использованием средства для  
15 эмульсионного жирования.

15 Обработку эмульсионным жированием выполняют в течение времени от 1 до 6 часов при температуре обработки приблизительно от 25 до 50°C. Средство для эмульсионного жирования используют в количестве от 15 до 19 процентов по весу относительно 100 процентов по весу строганой кожи.

20 В средстве для эмульсионного жирования употребляют синтетическое масло и натуральное масло, или смесь синтетического масла и натурального масла (смешанных в весовом соотношении (0,4-0,6):(0,6-0,4)). Примеры синтетического масла включают сульфированное масло, и более конкретно, алкилсульфоновую кислоту как  
25 производное полиолефина. Может быть также использовано масло на основе этиленоксида. Примеры натурального масла включают сульфированное масло, такое как сложный сульфатный эфир глицерида животного или растительного происхождения, сульфитированное масло, такое как алкилсульфонат глицерида  
30 рыбьего жира, и масло на основе моноглицерида.

30 Соотношение компонентов при смешении синтетического масла, натурального масла и смеси синтетического масла и натурального масла определяют таким, каковое предполагается целесообразным.

(4) Из процессов обработки кожи ниже разъясняется последующая обработка, выполняемая после повторного дубления.

35 Кожу после повторного дубления подвергают последующей обработке путем высушивания и чистовой отделки (сушка/покрытие). Перед высушиванием производят мокрую чистовую отделку и затем влажную, прошедшую крашение и эмульсионное  
40 жирование кожу высушивают для обеспечения сильной адгезии средства для эмульсионного жирования и красителей, чтобы придать прочность окрашивания, водостойкость и гибкость. Затем кожу выкладывают на плоскую поверхность и выглаживают складки на поверхности кожи. Введение этой операции выглаживания  
45 представляет собой один признак настоящего изобретения.

45 Содержание влаги после нейтрализации, повторного дубления, крашения и эмульсионного жирования составляет приблизительно от 70 до 80%, и эту воду выжимают, и затем кожу растягивают с использованием регулируемых валков, и обезвоживают до влагосодержания от 50 до 60%. После этого кожу высушивают в  
50 подвешенном состоянии при температуре от 25 до 50°C до влагосодержания от 10 до 5%. Это высушивание может быть выполнено в стеклянном контейнере или в вакууме. Наконец, сухую кожу увлажняют для доведения ее влагосодержания до надлежащей степени.

Для корректирования мягкости кожи проводят тяжку. Здесь используют

вибрационную тяжку.

После тяжки кожу мнут для высвобождения ее волокон и придания коже мягкости. Затем кожу высушивают на сетке, натягивая ее на сетке с помощью зажимов.

5 Если эти операции должны быть выполнены тщательно, то регулирование влагосодержания, тяжку, мять и растяжку с сушкой на сетке можно повторить.

Затем кромки, которые затвердели при высушивании, следы от ножниц, оставшиеся после растяжки в зажимах, и слишком тонкие области вырезают для придания коже готовой формы.

10 Затем поверхность кожи покрывают и окрашивают и проводят чистовую отделку для защиты поверхности кожи, вместе с тем одновременно улучшая ее внешний вид.

В этой чистовой отделке используют полуанилиновую отделку. В качестве окрашивающих средств могут быть применены пигменты (или могут быть  
15 скомбинированы красители и пигменты). В качестве связующего средства для устранения дефектов и неровностей на лицевой поверхности может быть добавлено белковое связующее средство (главным компонентом которого является казеин) или синтетическая смола (эмульсионного или водорастворимого типа), в то же время с сохранением текстуры на поверхности лицевой стороны кожи. Этим путем мелкие  
20 трещинки делаются незаметными, и затем бесцветные или окрашивающие средства на основе красителей добавляют для формирования окрашенной пленки. Что касается способа нанесения покрытия, то используют вращающуюся распылительную установку или роликовый аппликатор.

Далее описана полученная кожа.

25 Поскольку хром не употребляется в качестве дубильного средства, полученная кожа не содержит хрома, и поэтому названная кожа имеет характеристики, до сих пор недостижимые, является гибкой и имеет уникальную эластичность и мягкость сверх того, что может быть обеспечено выделанной шкурой, и также имеет характеристики  
30 способности к восстановлению, которые предотвращают растяжение кожи больше, чем следует. Когда эти характеристики измеряли на образцах, взятых из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, измеренные значения включали показатель «BLC-жесткость/мягкость» на уровне 4,42 мм или более, но 4,90 мм или менее, и показатель максимальной остаточной  
35 деформации на уровне 10,7 или более, но 13,9 или менее. Эти значения подтверждают вышеупомянутые характеристики.

Эти значения были получены из результатов Примеров 4 и 5 (Фиг.4).

Ниже разъясняется еще один признак этой кожи.

40 В. «Кожа, полученная (1) предварительной обработкой перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют глутаровый альдегид, (3) процессом, где употребляют средство для повторного дубления, которое состоит из синтетического дубильного вещества, смолы и соединения алюминия,  
45 синтетическое дубильное вещество состоит из (а) продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смеси ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смеси  
50 ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (с) глиоксаля, причем смола составлена (а) полимером(-ами) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира

метакриловой кислоты, и смесью таковых, и сополимером(-ами) таковых или смесью таковых, и (b) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, в котором средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, используют для выполнения повторного дубления, с последующим крашением, а также  
5 обработкой эмульсионным жированием с использованием средства для эмульсионного жирования, составленного (a) синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.»

10 Один признак состоит в том, что в средстве для повторного дубления также употребляют соединение алюминия в дополнение к синтетическому дубильному веществу и смоле. В результате может быть получена кожа, имеющая более благоприятные результаты измерений соотношения остаточной деформации и  
15 значение «BLC-жесткость/мягкость», по сравнению с кожей согласно вышеприведенному пункту А, конкретные подробности о которой описаны в примерах.

Далее разъясняется процентное содержание каждого компонента в вышеприведенном пункте В.

20 Е. «Кожа согласно пункту В, отличающаяся тем, что вышеупомянутое средство для повторного дубления составлено синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30 процентов по весу, смолой в количестве от 13 до 25 процентов по весу, и  
25 алюминием в количестве от 0,7 до 4,0 процентов по весу, все относительно 100 процентов по весу строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество составлено (a) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с  
30 формальдегидом, (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением, и (c)  
35 от 0,10 до 0,15 глиоксалем (все является весовыми соотношениями, сумма каковых составляет 1,00), причем вышеупомянутая смола составлена (a) от 0,67 до 0,72 полимером(-ами) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и смесью таковых, и сополимером(-ами) таковых и смесью таковых, и (b) от 0,28 до 0,33 продуктом  
40 поликонденсации меламина с формальдегидом (все является весовыми соотношениями, сумма каковых составляет 1,00), в котором средство для эмульсионного жирования, составленное (a) синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, используют в количестве от 15 до 19 процентов по весу относительно 100 процентов по весу строганой кожи.»

45 Здесь средство для повторного дубления, в дополнение к указанным количествам синтетического дубильного вещества и смолы, имеет от 0,7 до 4,0 процентов по весу алюминия, добавляемого в форме соединения алюминия, относительно 100 процентов по весу строганой кожи.

50 В результате может быть получена кожа, имеющая более благоприятные результаты измерений соотношения остаточной деформации и показателя «BLC-жесткость/мягкость», по сравнению с кожей согласно вышеприведенному пункту А, конкретные подробности о которой описаны в примерах.

Кожи согласно пунктам В и D отличаются от таковых соответственно пунктам А и С тем, что (3) средство для повторного дубления составлено синтетическим дубильным веществом, смолой и соединением алюминия, где, более конкретно, вышеупомянутое дубильное вещество составлено синтетическим дубильным  
5 веществом в количестве от 20 до 30 процентов по весу, смолой в количестве от 13 до 25 процентов по весу и алюминием в количестве от 0,7 до 4,0 процентов по весу, все относительно 100 процентов по весу строганой кожи.

Все прочие аспекты являются такими же, как для вышеупомянутых кож.

10 Конкретные подробности для вышеупомянутого синтетического дубильного вещества и смолы являются такими же, как упомянуто выше.

Используемое соединение алюминия разъясняется ниже. Более конкретно, в дубильном средстве для кожи используют раствор сульфата алюминия (сульфат алюминия) и раствор полихлорида алюминия (Японская Выложенная Патентная Заявка №2006-4503). Такой раствор сульфата алюминия и раствор полихлорида  
15 алюминия может быть приготовлен с использованием гидроксида алюминия в качестве исходного материала и растворением его при нагревании с использованием серной кислоты или соляной кислоты. Обычно гидроксид алюминия получают по способу Байера, но приготовленный таким путем гидроксид алюминия содержит  
20 гумат, который вызывает образование пены и окрашивание. Соответственно этому, такой гумат удаляют с использованием катионной полимерной четвертичной соли аммония (Японская Выложенная Патентная Заявка №Sho 61-174113). Что касается способа получения бесцветного раствора сульфата алюминия, то с содержащим  
25 алюминий веществом может реагировать сернокислотный раствор, из которого был удален пероксид водорода (Японская Выложенная Патентная Заявка №Hei 5-229818), или сернокислотный раствор, содержащий пероксид водорода, может реагировать с соединением титана, содержащим гидроксид алюминия (Японская Выложенная  
30 Патентная Заявка №Hei 5-279021). Или же, с использованием гидроксида алюминия в качестве исходного материала, суспензию алюмината натрия, содержащую красный шлам, смешивают с четвертичной солью аммония и затем отделяют красный шлам (Японская Выложенная Патентная Заявка №2006-45053). Может быть приобретен и использован любой продукт, приготовленный одним из вышеназванных способов.

35 Для получения кожи не употребляют хром в качестве дубильного средства, и тем самым она не содержит хрома, и поэтому названная кожа имеет характеристики, до сих пор недостижимые, является гибкой и имеет уникальную эластичность и мягкость  
40 сверх того, что может быть обеспечено выделанной шкурой, и также имеет характеристики способности к восстановлению, которые предотвращают растяжение кожи больше, чем следует. В частности, обработка с использованием средства для повторного дубления, составленного синтетическим дубильным веществом, смолой, включающей полимер(-ры) акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, и смеси  
45 таковых, или смолой, включающей сополимер(-ры) таковых, и соединением алюминия, имеет результатом кожу, имеющую более благоприятные характеристики.

Когда характеристики измеряли на образцах, взятых из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, измеренные  
50 значения включали «VLC-жесткость/мягкость» на уровне 5,0 мм или более, и показатель «максимальной остаточной деформации» на уровне 10% или менее. Эти значения были получены по данным примеров, приведенных ниже, и из обобщения таких данных (Фиг.5).

Полученную в настоящем изобретении кожу испытывали так, как разъясняется ниже.

[1] Испытательные образцы брали следующим образом.

5 Всю кожу, полученную (1) предварительной обработкой перед дублением, (2) процессом дубления, (3) процессом повторного дубления и (4) последующей обработкой после повторного дубления, разрезали пополам и главную половину, которая представлялась более подходящей, разрезали на испытательные образцы. Поскольку на кромках могли быть получены искаженные результаты, перед взятием  
10 испытательных образцов целесообразно отрезать кромки, как это представляется уместным.

Испытательные образцы могут быть взяты в одном конкретном направлении (таком как направление по горизонтальной оси) или в другом направлении (таком как  
15 направление по вертикальной оси). Помимо всего прочего, половина лоскута может быть разделена на четыре, шесть, восемь, девять или 12 частей. Фиг.1 представляет пример разделения половины лоскута на девять частей.

[2] Согласование испытательных образцов

Испытательные образцы, взятые из каждого места, выдерживали в течение по  
20 меньшей мере 48 часов в условиях окружающей среды с температурой  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  и относительной влажностью  $65\pm 5\%$  (RH).

[3] Способ измерения соотношения остаточной деформации при постоянной нагрузке

(1) Вырезали испытательные образцы длиной 250 мм × 50 мм по ширине (Фиг.1).  
25 Один испытательный образец взяли в направлении, параллельном хребтовой линии (X-направление), и еще один в направлении, перпендикулярном хребтовой линии (Y-направление). Наибольшее значение соотношений остаточной деформации, измеренное на этих испытательных образцах, использовали как показатель  
30 максимальной остаточной деформации.

(2) Обозначили зоны на расстоянии 50 мм от верхней и нижней кромки как зоны зажимания кожи и прочертили линию, протяженную на 100 мм по центру остальной центральной зоны (Фиг.2).

(3) Приложили нагрузку величиной 8 кг к нижней части кожи в течение 10 минут и  
35 затем измерили длину  $l_1$  в мм линии в условиях, когда нагрузка еще приложена (это представляет удлинение при постоянной нагрузке).

(4) Сняли нагрузку, оставили образец на 10 минут и затем опять измерили длину вышеупомянутой линии. Результат приведен как значение  $l_2$  мм.

(5) Рассчитали показатель (соотношение) остаточной деформации (%) по формуле  
40 " $l_2-100$ ".

Меньшее соотношение остаточной деформации означает, что испытательный образец более легко восстанавливает свою форму после растяжения.

Как упомянуто выше, измерения проводили в X-направлении и в Y-направлении.  
45 Самый большой из показателей (соотношений) остаточных деформаций, измеренных в X-направлении и в Y-направлении, называется как «показатель максимальной остаточной деформации».

Целевое значение показателя «максимальной остаточной деформации»  
50 составляет 10% или менее. Для расчета максимального показателя остаточной деформации измеряют три испытательных образца и рассчитывают среднее значение.

Кроме того, «показатель максимальной остаточной деформации» имеет отношение к наибольшему из значений, измеренных на образцах, взятых в двух ортогональных



направлениях соответственно X-оси и Y-оси кожи. Показатель остаточной деформации выражается в процентах удлинения, когда образец растягивают под нагрузкой 8 кг, относительно стандартного удлинения, измеренного после снятия нагрузки и возвращения образца к его первоначальной форме, и предполагается в качестве меры способности к восстановлению (возвратности).

[4] Способ измерения показателя «BLC-жесткость/мягкость»

Как показано в Фиг.1, кожу круглой формы (цельную кожу с одной коровы) разделяют вдоль центральной линии на спине (прерывистая линия в Фиг.1 из попеременных длинных отрезков и точек) для получения половинок кожного лоскута. Значение показателя «BLC-жесткость/мягкость» измеряют по центру каждой из девяти зон, определенных в одной половине кожного лоскута (половина кожного лоскута на левой стороне от прерывистой линии из попеременных длинных отрезков и точек в Фиг.1).

В испытании на «BLC-жесткость/мягкость» используют тестер ST300 для испытания жесткости/мягкости кожи (Фиг.3).

Нажимают рабочую рукоятку 4 вниз, в то же время прижимая клавишу 1 управления с одновременным приведением в действие верхнего рычага 2. Этим действием сбрасывается давление из механизма захвата, и верхний рычаг 2 поднимается вверх.

Помещают измеряемую кожу в тестер таким образом, чтобы полностью покрыть запорное приспособление 5 в нижней части.

Нажимают рабочую рукоятку 4 вниз и останавливают верхний рычаг 2. Этим действием побуждают нагрузочный плунжер 6 оставаться полностью вдавленным, тогда как рабочий рычаг 2 запирается. Как только рукоятка была опущена вниз, и рычаг полностью поднят, раздастся звук щелчка. Теперь кожа зафиксирована в тестере.

Высвобождают рабочую рукоятку 4. Чтобы сделать это, нажимают вниз, в сторону кожи, нагрузочный плунжер 6 (имеющий вес 500 г), который находится в состоянии, которое контролируется действием сжатого воздуха в пневматическом амортизаторе.

Нагрузочный плунжер 6 вдавливают кожу. Считывают показание глубины вдавливания на циферблате 7.

Когда показание глубины считано, нажимают клавишу 1 управления, поднимают верхний рычаг 2 и вынимают кожу.

Показатель «BLC-жесткость/мягкость» представляет собой меру гибкости и упругости кожи при приложении нагрузки величиной 500 г. Целевое значение показателя «BLC-жесткость/мягкость» составляет 5,0 мм или более.

Показатель «BLC-жесткость/мягкость» измеряется по глубине вдавливания кожи, когда груз весом 500 г на единицу площади вдавливается в кожаный испытательный образец, и предполагается в качестве меры как гибкости, так и упругости. Единицей показателя «BLC-жесткость/мягкость» является миллиметр (мм), и указанное значение представляет собой показатель гибкости и способности к восстановлению.

В дальнейшем изложении описаны условия измерения кож, полученных при разнообразных условиях, а также преимущественные свойства кожи, определенные на основе этих результатов измерений.

Пример 1

Повторное дубление проводили с использованием дубильного средства, указанного ниже. Условия обработки, иные, нежели состав дубильного средства, соответствуют таковым, упомянутым выше.

Таблица 1 показывает состав дубильного средства, использованного в этом примере в процессе «повторного дубления».

Данные в таблице показывают количества (в процентах по весу), использованные относительно 100 процентов по весу строганой кожи.

5

		Таблица 1				
Средство для повторного дубления		Повторное дубление 1	Повторное дубление 2	Повторное дубление 3	Повторное дубление 4	
	Дубильное средство растительного происхождения	30	0	4	0	
10	Синтетическое дубильное вещество	Продукт конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом	22	4	12	
		Метиленовый циклический полимер ароматической сульфоновой кислоты с гидроксисоединением	0	8	10	
15		Глиоксаль		3	3	
	Синтетическое дубильное вещество в целом	0	22	15	25	
	Смола	Сополимер полиакрилата и акриловой кислоты	0	0	12	12
20		Продукт поликонденсации меламина с формальдегидом	0	8	5	5
		Смола в целом	0	8	17	17
	Металл	Соединение алюминия и содержащее алюминий соединение	0	0	0	0
			3	5		
25	Средство для повторного дубления в целом	30	30	36	42	
					45	
					47	

В вышеприведенной таблице значения графы «соединение алюминия и содержащее алюминий соединение» показывают количества содержащегося в таковом алюминия.

30

Графа «Повторное дубление 4» с «0» алюминия (алюминий не содержится) соответствует результатам Испытаний 4, 5 и 9 в Таблице 3.

Графа «Повторное дубление 4» с алюминием, содержащимся в количестве 3 процента по весу, соответствует результатам Испытания 6. Графа «Повторное дубление 4» с алюминием, содержащимся в количестве 5 процентов по весу, соответствует результатам Испытания 7.

35

В «Повторном дублении 1» используют дубильное средство растительного происхождения, но не применяют смолу в употребляемом средстве для повторного дубления.

40

В «Повторном дублении 2» не используют дубильное средство растительного происхождения, но в употребляемом средстве для повторного дубления применяют синтетическое дубильное вещество, составленное смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, и также смолу, составленную продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом.

45

В «Повторном дублении 3» в употребляемом средстве для повторного дубления используют дубильное средство растительного происхождения, синтетическое дубильное вещество, составленное смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, или метиленовый циклический полимер ароматической сульфоновой кислоты с ароматическим гидроксисоединением, и также смолу, составленную продуктом поликонденсации акриловой смолы и меламина с формальдегидом.

50

В «Повторном дублении 4» в употребляемом средстве для повторного дубления не используют дубильное средство растительного происхождения, но применяют синтетическое дубильное вещество, составленное смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, или метиленовый циклический полимер ароматической сульфоновой кислоты с ароматическим гидроксисоединением, в количестве, превышающем таковое в вышеупомянутом «Повторном дублении 3», и также смолу того же типа и в том же количестве, составленную продуктом поликонденсации акриловой смолы и меламина с формальдегидом.

Какой из вышеприведенных результатов является благоприятным, определяют по результатам оценки, показанной ниже в Таблице 3.

На основе этих результатов оценки повторное дубление улучшает характеристики в порядке следования от «Повторного дубления 1» до «Повторного дубления 4».

Соответственно этому ясно, что применение дубильного средства растительного происхождения и т.д. не является удовлетворительным (Испытания 1 и 2 и Испытания 3 и 4), что в отношении синтетического дубильного вещества употребление глиоксаля во многих случаях не требуется (Испытания 3 и 4), но в некоторой мере применение глиоксаля целесообразно, и что в случае синтетического дубильного вещества на основе ароматической сульфоновой кислоты более продуктивно употребление его в количестве, большем, чем в Испытании 3, судя по результатам Испытаний 3 и 4. Что касается смолы, то характеристики акриловой смолы и итоги, достигнутые в настоящем изобретении, наводят на мысль, что акриловая смола придает коже эластичность и в значительной степени улучшает ее соотношение остаточной деформации (способность легко возвращаться к первоначальной форме после удлинения). Однако нежелательно применять слишком много акриловой смолы, поскольку она слишком вредно повлияла бы на характеристики кожи. Между тем предполагается, что меламина смола по своей природе придает коже объемность, причем благоприятные результаты дает комбинация акриловой смолы и меламина смолы (результаты Испытаний 1, 3 и 4, Испытаний 1 и 2 и Испытаний 2, 3 и 4).

Использовали нижеуказанное средство для эмульсионного жирования.

Таблица 2	
Компонент	Использованное количество (в процентах относительно 100 процентов по весу строганой кожи)
Синтетическое масло, натуральное масло или смесь синтетического масла и натурального масла (в весовом соотношении 1:1)	17 процентов по весу

Количество использованного средства для эмульсионного жирования показывает эмпирическое значение, основанное на традиционных процессах повторного дубления, выраженное в процентах относительно 100 процентов по весу обрабатываемой кожи, и конкретно рассчитывается на основе практического опыта в том плане, что предпочтительным является диапазон от 15 до 19 процентов по весу.

Для выполнения повторного дубления использовали вышеуказанные Дубильные Средства 1-4, и Дубильное Средство 4 также отдельно смешивали с алюминием, и для полученных кож измеряли значения показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «соотношение остаточной деформации», чтобы проверить действие каждого дубильного средства и алюминия.

Полученные для соответствующих кож результаты были обобщены и показаны

лучшие результаты.

Условия обработки с повторным дублированием, а также результаты измерений показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «соотношение остаточной деформации» показаны ниже.

5

Таблица 3

	Повторное дублирование			Соотношение остаточной деформации		VLC-жесткость/мягкость (мм)
	Средство для повторного дублирования		Средство для эмульсионного жирования	Среднее значение	Максимальное значение	
Испытание	Синтетическое дубильное вещество, дубильное средство растительного происхождения	Смола	Металл			
Испытание	Средство для повторного дублирования 1			17	5,67	7,6
	30 (Дубильное средство растительного происхождения)	0	0			
Испытание 2	Средство для повторного дублирования 2			17	8,33	10,6
	30 (Синтетическое дубильное вещество)	0	0			
Испытание 3 №38	Средство для повторного дублирования 3			17	9,75	13,0
	15 (Синтетическое дубильное вещество) 4 (Дубильное средство растительного происхождения)	17	0			
Испытание 4 №55	Средство для повторного дублирования 4			17	9,93	11,1
	25	17	0			
Испытание 5 №56	Средство для повторного дублирования 4			17	8,90	11,5
	25	17	0			
Испытание 8 №42	Средство для повторного дублирования 4			17	8,18	10,7
	25	17	0			
Испытание 9 №52	Средство для повторного дублирования 4			17	8,90	12,0
	25	17	0			
Испытание 10 №57	Средство для повторного дублирования 4			17	10,05	13,9
	25	17	0			
Испытание 11 №53	Средство для повторного дублирования 4			17	9,23	12,4
	25	17	0			
Испытание 6 №61	Средство для повторного дублирования 4			17	6,60	8,5
	25	17	3,0 процента по весу			
Испытание 7 №82	Средство для повторного дублирования 4			17	7,90	12,4
	25	17	5,0 процентов по весу			

Показанные выше сведения представляют собой результаты измерений соотношения остаточной деформации и показателя «VLC-жесткость/мягкость» в Испытании 1 (Средство для Повторного Дублирования 1 с использованием только дубильного средства растительного происхождения (не содержащее смолы)), Испытании 2 (Средство для Повторного Дублирования 2 с использованием только синтетического дубильного вещества (не содержащее смолы)), Испытания 3 (содержатся дубильное средство растительного происхождения, синтетическое дубильное вещество и смола) и Испытания 4 (комбинация синтетического дубильного вещества и смолы).

Значение показателя «VLC-жесткость/мягкость» в Испытании 1 составляет 3,67, что является низким. Максимальный показатель (соотношение) остаточной деформации составляет 7,6, которое не создает никаких проблем, но значение показателя «VLC-жесткость/мягкость» слишком низкое. В настоящем изобретении результаты измерений обоих показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «максимальной остаточной деформации» должны быть в предпочтительном диапазоне.

Значение показателя «VLC-жесткость/мягкость» в Испытании 2 составляет 4,22, что является низким. Максимальное соотношение остаточной деформации составляет 10,6, каковое не создает никаких проблем, но значение показателя «VLC-жесткость/мягкость» слишком низкое. В настоящем изобретении результаты измерений обоих показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «максимальной остаточной деформации» должны быть в предпочтительном диапазоне.

Результаты Испытаний 1 и 2 основаны на употреблении дубильного средства растительного происхождения и синтетического дубильного вещества, которые традиционно использовались в повторном дублении, в каковом смысле они рассматриваются как Прототипные Примеры.

Испытание 3 основано на комбинации дубильного средства растительного происхождения и синтетического дубильного вещества, со средством для повторного дубления, содержащим смолу. В Испытании 3 значение показателя «VLC-жесткость/мягкость» является более высоким, чем в Испытаниях 1 и 2, или более конкретно 4,47, благодаря присутствию смолы, но показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 13,9, что является низким. В настоящем изобретении результаты измерений обоих показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «максимальной остаточной деформации» должны быть в предпочтительном диапазоне.

Результаты Испытаний 4 (Дубильное Средство 4), 5 (Дубильное Средство 4), 8 (Дубильное Средство 4), 9 (Дубильное Средство 4), 10 (Дубильное Средство 4) и 11 (Дубильное Средство 4) основаны на комбинации синтетического дубильного вещества и смолы в дубильном средстве. По сравнению с Испытаниями 1-3, эти испытания дают благоприятные результаты в отношении обоих показателей «VLC-жесткость/мягкость» и «максимальной остаточной деформации».

В Испытании 4 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,78, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 11,1.

В Испытании 5 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,90, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 11,5.

В Испытании 8 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,70, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 10,7.

В Испытании 9 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,90, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 12,0.

В Испытании 10 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,72, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 13,9.

В Испытании 11 показатель «VLC-жесткость/мягкость» составляет 4,42, тогда как показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 12,4.

Эти результаты показаны в Фиг.4, вместе с результатами Испытаний 6 и 7, где также был использован алюминий. Когда результаты Испытаний 4, 5, 8, 9, 10 и 11 сравнивают с результатами Испытания 3, основываясь на реальных измерениях, можно сказать, что эффекты применения дубильного средства, составленного синтетическим дубильным веществом и смолой, как предложено настоящим изобретением, представлены диапазоном значений показателя «VLC-жесткость/мягкость» от 4,42 мм или более, но 4,90 мм или менее (B), и диапазоном значений показателя «максимальной остаточной деформации» от 10,7 или более, но 13,9 или менее (A). (Для Вашего сведения, само по себе комбинированное употребление дубильного средства и смолы не было опубликовано в литературе до выполнения настоящего изобретения, но представлено здесь в качестве четкой

иллюстрации результатов настоящего изобретения. В этом плане значения, обозначенные выше пунктами А и В, рассматриваются как результаты Примеров, соответствующих настоящему изобретению.)

Ниже разъясняются результаты обработки в присутствии алюминия при добавлении соединения алюминия.

В Испытании 5 (№56) использовали алюминий в количестве 0 процентов по весу, в Испытании 6 (№61) использовали алюминий в количестве 3,0 процентов по весу, тогда как в Испытании 7 (№82) использовали алюминий в количестве 5,0 процентов по весу. Значения показателей «максимальной остаточной деформации» и «BLC-жесткость/мягкость» в каждом случае были следующими.

Более конкретно, в Испытании 6 (№61) показатель «максимальной остаточной деформации» составляет 8,5, тогда как показатель «BLC-жесткость/мягкость» составляет 5,3. Эти результаты превышают целевое значение для показателя «максимальной остаточной деформации» 10,0 или менее, и целевое значение для показателя «BLC-жесткость/мягкость» 5,0 или более, соответственно. Фиг.5 показывает кривые, соединяющие величины показателей «максимальной остаточной деформации» и «BLC-жесткость/мягкость» в Испытании 5 (№56) при содержании алюминия 0% («BLC-жесткость/мягкость»: 4,90, показатель «максимальной остаточной деформации»: 11,5), Испытании 7 (№82 с содержанием алюминия 5 процентов по весу) (показатель «максимальной остаточной деформации»: 12,4, «BLC-жесткость/мягкость»: 4,77), и Испытании 6 (№61), упомянутых выше. Когда получается диапазон значений показателя «BLC-жесткость/мягкость» при целевом значении 5,0 или более, вместе с диапазоном значений показателя «максимальной остаточной деформации» 10,0 или менее, ясно, что целевое значение показателя «BLC-жесткость/мягкость» достигается до тех пор, пока содержание алюминия находится в диапазоне от 0,7 до 4,0.

На основании вышеприведенных результатов можно заключить, что показатель «максимальной остаточной деформации» становится равным 10,0 или менее, и значение показателя «BLC-жесткость/мягкость» достигает целевого значения 5,0 или более, пока содержание алюминия находится в диапазоне от 0,7 до 4,0.

#### Формула изобретения

1. Кожа, полученная посредством (1) предварительной обработки перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют глутаровый альдегид, (3) процессом, где используют средство для повторного дубления, которое представляет собой синтетическое дубильное вещество и смолу, причем синтетическое дубильное вещество образовано (а) продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты и продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксидароматическим соединением, и (с) глиоксалем, причем смола образована (а) полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, при этом средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, использовано для выполнения

повторного дубления с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным жированием с использованием средства эмульсионного жирования, образованного (а) синтетическим маслом и натуральным маслом, и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.

2. Кожа, полученная посредством (1) предварительной обработки перед дублением, (2) процессом дубления, где в качестве дубильного средства используют глутаровый альдегид, (3) процессом, где использовано средство для повторного дубления, которое образовано синтетическим дубильным веществом, смолой и соединением алюминия, причем синтетическое дубильное вещество образовано (а) продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты и продукта конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (b) метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты и метиленового циклического полимера ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением, и (c) глиоксалем, причем смола образована (а) полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (b) продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, при этом средство для повторного дубления, имеющее вышеупомянутый состав, использовано для выполнения повторного дубления с последующим крашением, а также обработкой эмульсионным жированием с использованием средства для эмульсионного жирования, образованного (а) синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, и (4) последующей обработкой после повторного дубления.

3. Кожа по п.1, в которой вышеупомянутое средство для повторного дубления, образованное синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30 вес.% и смолой в количестве от 13 до 25 вес.%, оба относительно 100 вес.% строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество образовано (а) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты с продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом (b) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты с метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксиароматическим соединением, и (c) от 0,10 до 0,15 глиоксалем, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем вышеупомянутая смола образована (а) от 0,67 до 0,72 полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты или их смесью и их сополимером, и (b) от 0,28 до 0,33 продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем средство для эмульсионного жирования образовано (а) синтетическим маслом и натуральным маслом и (b) смесью синтетического масла и натурального масла, используют в количестве от 15 до 19 вес.% относительно 100 вес.% строганой кожи.

4. Кожа по п.1 или 3, в которой образец, взятый из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, соответствует условиям, включающим значение показателя «BLC-жесткость/мягкость» 4,42 мм или

более, но 4,90 мм или менее, и значение показателя максимальной остаточной деформации 10,7 или более, но 13,9 или менее.

5. Кожа по п.2, в которой вышеупомянутое средство для повторного дубления образовано синтетическим дубильным веществом в количестве от 20 до 30 вес.%, смолой в количестве от 13 до 25 вес.% и алюминием в количестве от 0,7 до 4,0 вес.%, все относительно 100 вес.% строганой кожи, причем вышеупомянутое синтетическое дубильное вещество образовано (а) от 0,45 до 0,50 продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом или смесью ароматической сульфоновой кислоты с продуктом конденсации ароматической сульфоновой кислоты с формальдегидом, (б) от 0,38 до 0,43 метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксипароматическим соединением или смесью ароматической сульфоновой кислоты с метиленовым циклическим полимером ароматической сульфоновой кислоты с гидроксипароматическим соединением, и (с) от 0,10 до 0,15 глиоксалем, где все являются весовыми соотношениями, сумма которых составляет 1,00, причем вышеупомянутая смола образована (а) от 0,67 до 0,72 полимером акриловой кислоты, метакриловой кислоты, сложного эфира акриловой кислоты или сложного эфира метакриловой кислоты, или их смесью, и их сополимером, и (б) от 0,28 до 0,33 продуктом поликонденсации меламина с формальдегидом, где все являются весовыми соотношениями, сумма каковых составляет 1,00, причем средство для эмульсионного жирования образовано (а) синтетическим маслом и натуральным маслом и (б) смесью синтетического масла и натурального масла, использовано в количестве от 15 до 19 вес.% относительно 100 вес.% строганой кожи.

6. Кожа по п.2 или 5, в которой образец, взятый из части кожи, полученной повторным дублением и последующей дополнительной обработкой, соответствует условиям, включающим значение «BLC-жесткость/мягкость» 5,0 мм или более и значение показателя максимальной остаточной деформации 10% или менее.

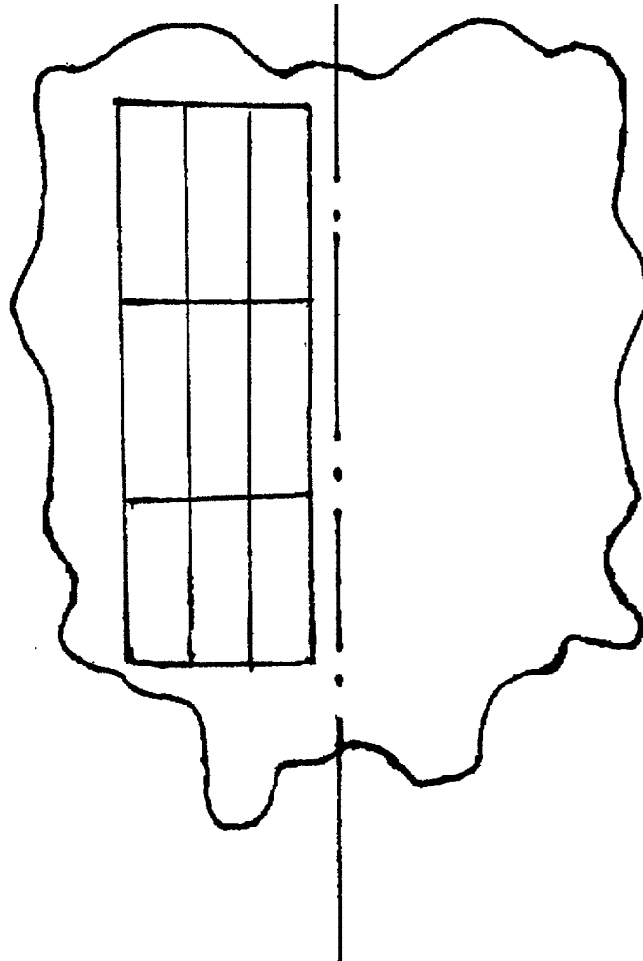
35

40

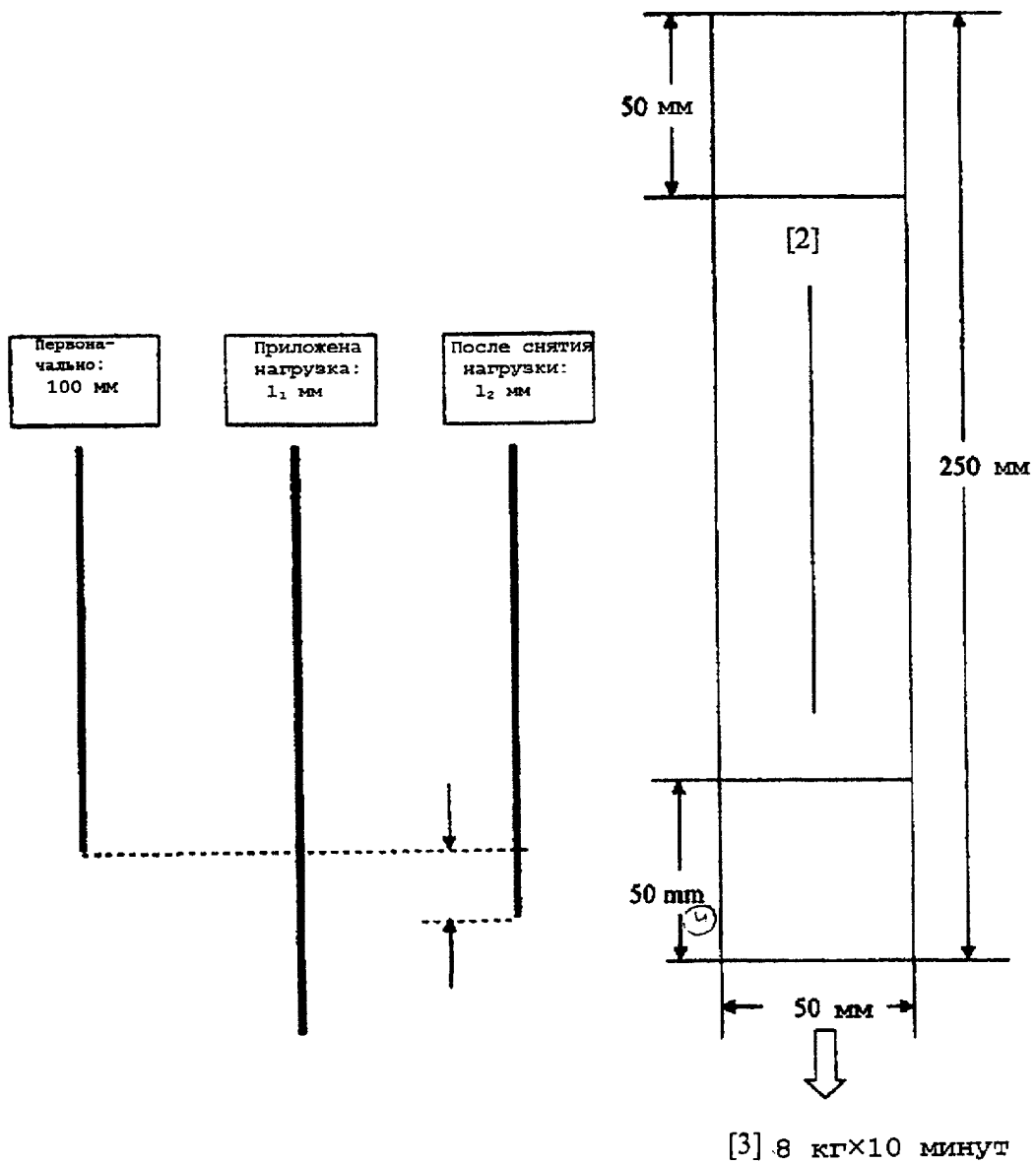
45

50

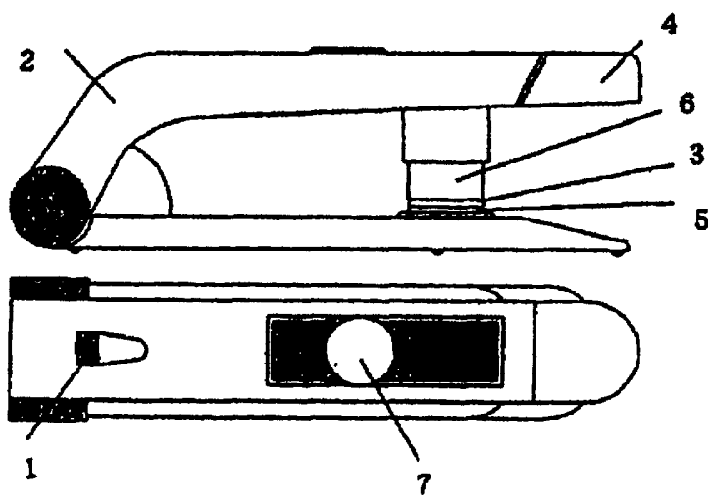




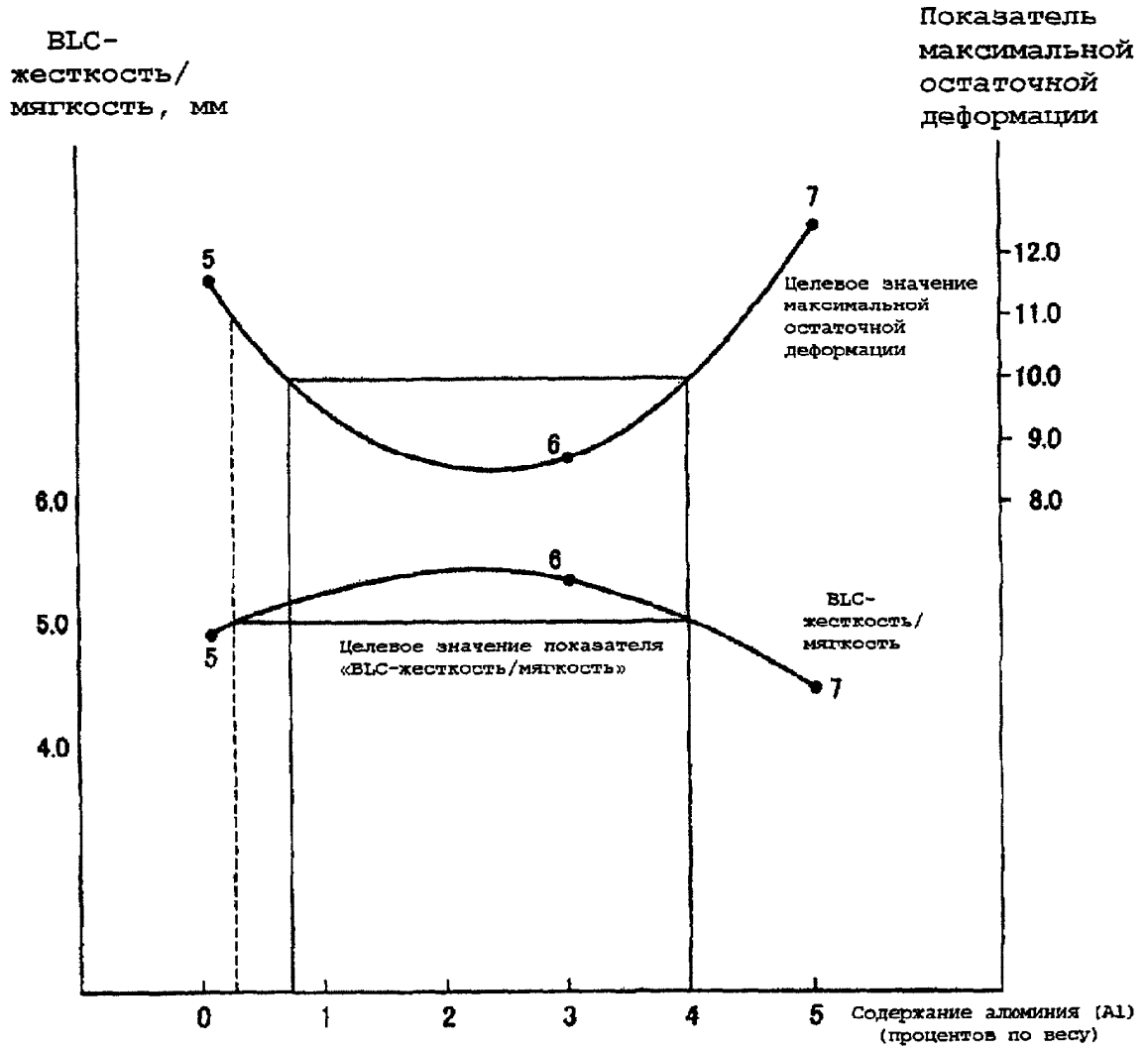
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 5