

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244525 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **430027**

(22) Data zgłoszenia: **2019.05.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.11.30 BUP 25/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.05 WUP 06/2024**

(51) MKP:

**C14C 9/02** (2006.01)

**C14C 3/28** (2006.01)

- 
- (73) Uprawniony z patentu:  
**UNIWERSYTET EKONOMICZNY W KRAKOWIE,  
Kraków, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:  
**ELŻBIETA BIELAK, Kraków, PL  
EWA MARCINKOWSKA, Kraków, PL  
JAN GOLONKA, Nysa, PL**
- (74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Andrzej Grząka, Kraków, PL**
- 

(54) Tytuł:

**Sposób nadawania skórze aktywności antymikrobowej**

**PL 244525 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nadawania skórze aktywności antymikrobowej. Wynalazek dotyczy operacji prowadzonych po garbowaniu, a konkretnie w trakcie wykończania mokrego, podczas którego wprowadza się do skóry tłuszcze garbarskie wraz z olejkami eterycznymi. Operacja ta prowadzi do nadania skórze aktywności antymikrobowej oraz oporności na działanie mikroorganizmów.

Celem garbowania jest przekształcanie skóry surowej w trwały materiał nieulegający zniszczeniu. Uzyskuje się to przez przekształcenie włókien kolagenowych w skórze surowej w trwały, niegnijący produkt, czyli taki, który nie ulega rozkładowi. Dodatkowo garbowanie poprawia wiele właściwości skóry surowej, takich jak np. trwałość wymiarów, elastyczność, odporność na ścieranie oraz na działanie chemikaliów i temperatury, oporność na działanie mikroorganizmów oraz odporność na powtarzające się cykle obejmujące nawilżanie i suszenie. Do garbowania skór surowych wykorzystuje się ekstrakty roślinne, np. ekstrakty z drzew i krzewów, takich jak quebracho, akacja australijska, sumak, hemlock, dąb i świerk. Po garbowaniu skórę poddaje się wykończaniu mokremu, tj. dogarbowuje się ją, barwi i natłuszcza. Te trzy operacje jednostkowe często uważa się łącznie za jeden etap, gdyż można je przeprowadzić kolejno w jednym bębnie. Garbowana skóra zachowuje w znacznym stopniu wzór nierównomiernej struktury włóknistej występującej w skórze surowej zwierzęcia. Pewne obszary skóry wykazują gęstą strukturę, podczas gdy pewne obszary mogą być niepożądanie luźne i cienkie, jak papier. Ponieważ celem jest uzyskanie jednorodnego kawałka skóry wyprawionej, przeprowadza się dogarbowanie, w celu poprawy zarówno estetycznych jak i fizycznych właściwości skóry. Dogarbowanie można przeprowadzić z zastosowaniem różnych materiałów pochodzenia naturalnego takich jak ekstrakty roślinne oraz syntetyczne środki garbujące. Po dogarbowaniu i barwieniu skórę poddaje się natłuszczeniu. Natłuszczenie nadaje skórze odpowiednie właściwości wytrzymałościowe, miękkość oraz odporność na procesy starzenia. Środek natłuszczający smaruje włókna skóry tak, że po wyschnięciu włókna te mogą ślizgać się jedno po drugim. Regulując giętkość skóry natłuszczenie wywiera również znaczny wpływ na jej wytrzymałość na rozciąganie i rozdieranie. Natłuszczenie wpływa również na ciągliwość. Podstawowymi składnikami stosowanymi do natłuszczenia są nierozpuszczalne w wodzie oleje oraz substancje tłuszczowe, takie jak oleje surowe oraz oleje siarczanowane i siarczynowane. Zazwyczaj olej natłuszczający stosuje się w ilości od 3% do 10% wagowych w stosunku do skóry. Sposób, w jaki olej zostaje rozprowadzony w całej objętości skóry, wpływa na charakter skóry oraz na przebieg następującego potem wykończania. Aby uzyskać równomierną powłokę olejową na znacznej powierzchni włókien skóry, konieczne jest rozcieńczenie oleju rozpuszczalnikiem organicznym, lub, korzystnie, zdypergowanie oleju w układzie wodnym z zastosowaniem emulgatorów, patrz *Leather Technician's Handbook*, J. H. Sharpouse, *Leather Producer's Association* (1971), rozdziały 21 i 24.

Jakkolwiek wykorzystuje się różne sposoby regulacji stopnia przenikania emulsji do wnętrza skóry przed jej rozbiciem i osadzeniem oleju na włóknach, tak aby nadać skórze większą odporność, to przy zastosowaniu samych tylko środków natłuszczających nie uzyskuje się żadnej aktywności antymikrobowej, ani oporności skóry na działanie mikroorganizmów.

W wielu publikacjach zaproponowano zastosowanie różnych kopolimerów do obróbki skóry w czasie garbowania i dogarbowania, zwłaszcza jako zamienników naturalnych środków garbujących oraz syntanów uzyskanych z żywic fenolowoformaldehydowych. W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 205 882 i 2 205 883 ujawniono zastosowanie polimerów kwasowych, takich jak polikwas akrylowy, kopolimerów kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego, kopolimerów bezwodnika maleinowego ze styrenem, kopolimerów kwasu metakrylowego ze styrenem oraz hydrolizowanego metakrylanu metylu. W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr 2 475 886 i 2 452 536 ujawniono zastosowanie sulfonowanych, rozpuszczalnych w wodzie kopolimerów styren-bezwodnik maleinowy do garbowania lub dogarbowywania skóry.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 103 447 ujawniono zastosowanie wodnych roztworów soli amonowych lub aminowych kopolimerów zawierających grupy kwasowe do impregnacji skóry w celu nadania jej właściwości charakterystycznych dla skór dogarbowanych, takich jak zwiększona odporność na pęknięcie, odporność na ścieranie. Stwierdzono, że kopolimery te są nierozpuszczalne w wodzie w formie kwasowej, ale rozpuszczalne w formie soli, w której są stosowane. Kopolimery wytwarza się z polimeryzujących monoetylenowo nienasyconych kwasów, takich jak kwas akrylowy lub metakrylowy i estrów, takich jak estry kwasu akrylowego lub metakrylowego z nasyconymi jednowodorotlenowymi alkoholami alifatycznymi takimi jak cykloheksanol i alkohole zawierające od 1 do 18 atomów węgla, albo estrów winylowych kwasów tłuszczowych zawierających od 1 do 18 atomów

węgla, takich jak octan winylu, laurynian winylu i stearynian winylu. Korzystnymi kopolimerami są te, które uzyskuje się z 5–35% wagowych kwasu akrylowego lub metakrylowego i od 65 do 95% wagowych estru. Do konkretnych przykładowych kopolimerów należą te, które uzyskano z 85% wagowych akrylanu etylu i 15% wagowych kwasu metakrylowego, z 66% wagowych akrylanu butylu i 34% wagowych kwasu akrylowego oraz z 60% wagowych akrylanu metylu, 25% wagowych akrylanu 2-hydroksyetylu i 15% wagowych kwasu metakrylowego.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 23 1 420 dotyczy sposobu impregnacji skóry kopolimerami nierozpuszczalnymi w wodzie w celu przygotowania skóry do wykańczania. Stwierdzono, że sposób ten powoduje zwiększenie odporności na pękanie oraz zwiększoną odporność na ścieranie i rozdzieranie, czyli właściwości uzyskiwanych w wyniku dogarbowywania. Stosowane kopolimery wytwarza się z (a) od 3,5 do 18,5% molowych kwasu wybranego z grupy obejmującej kwas akrylowy, kwas metakrylowy i kwas itakonowy, (b) od 1,5 do 8% molowych co najmniej jednego estru kwasu (met)akrylowego z nasyconym alkoholem jednowodorotlenowym zawierającym 8–18 atomów węgla, (c) od 10,5 do 43% molowe metakrylanu metylu, etylu lub izobutylu oraz (d) około od 47 do 84,5% molowych estru kwasu akrylowego z nasyconym alkoholem jednowodorotlenowym zawierającym od 1 do 14 atomów węgla, przy czym łączne stężenie (a) i (c) wynosi od 15 do 45% molowych, a stosunek (b) do (c) wynosi od 1 : 3,3 do 1 : 6,7. Kopolimer zawierający wszystkie cztery podstawowe składniki sporządza się w rozpuszczalniku organicznym takim jak alkohol, keton, ester, węglowodór lub chlorowany węglowodór, lub w ich mieszaninach, a korzystnie w hydrofobowych węglowodorach i chlorowcowanych węglowodorach, które nie spęczniają skóry i umożliwiają impregnację.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 314 802 ujawniono wielostopniowy sposób garbowania skóry. W pierwszym etapie stosuje się wodny roztwór lub dyspersję polimeru zawierającego co najmniej 50% kwasu akrylowego lub metakrylowego oraz ewentualnie niewielką ilość estru alkilowego kwasu (met)akrylowego lub siarczanowego, nienasyconego oleju schnącego. W drugim etapie stosuje się cyrkonowy związek garbujący. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki 4 345 006 dotyczy sposobu obróbki garbowanej skóry hydrofilową żywicą akrylanową w dyspersji wodnej. Hydrofilowy akrylan jest kopolimerem błonotwórczym otrzymanym z od 60 do 80% wagowych estru (met)akrylowego o temperaturze zeszczenia ( $T_z$ ) poniżej  $0^\circ\text{C}$ , takiego jak np. akrylan etylu, od 10 do 20% wagowych estru hydroksyalkilowego kwasu (met)akrylowego, od 1 do 10% wagowych polimerizującego związku anionowego takiego jak kwas itakonowy, maleinowy, fumarowy, krotonowy, akrylowy lub metakrylowy, korzystnie w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli metalu alkalicznego lub soli amonowej, od 0,2 do 3,5% wagowych co najmniej jednego monomeru sieciującego i od 0 do 2,5% wagowych (met)akrylamidu. Podstawowy składnik (met)akrylanowy o niskiej  $T_z$  jest zazwyczaj określany jako ester alkoholi, korzystnie alkanoli od 2 do 18 atomów węgla, są to hydrofilowe powłokowe kompozycje błonotwórcze o małej zawartości monomerów z grupami kwasowymi (zawierające np. od 10 do 20% wagowych monomeru z grupami hydroksylowymi) przydatne jako środki dogarbowujące, które nie zostały jednak ujawnione jako środki natłuszczające lub środki stosowane w obróbce uodporniającej na wodę. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 526 581 dotyczy sposobu garbowania lub dogarbowywania z zastosowaniem kopolimerów kwasu metakrylowego o wąskim zakresie mas cząsteczkowych. Kopolimery zawierają co najmniej 5% molowych estru kwasu akrylowego z alkoholem o krótkim łańcuchu (C1-C4). Jak stwierdzono, kombinacja kwasu metakrylowego z estrem alkoholu o krótkim łańcuchu jako komonomerem, zapewnia uzyskanie nieoczekiwanych właściwości, np. znacznej odporności na pękanie lica i odgarbowanie. Dodatkowo szereg publikacji dotyczy odrębnie wytwarzania wyprawionej skóry o większej odporności na wodę lub całkowicie wodoszczelnej. Pewne z tych publikacji odnoszą się do nadawania powierzchni skóry mniejszej hydrofilowości w wyniku przeprowadzenia reakcji chemicznej z chromem lub innymi mineralnymi środkami garbującymi w skórze, albo w wyniku prowadzenia wielu etapów obróbki z zastosowaniem kwasów i soli metali wielowartościowych. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 968 580 ujawniono impregnację skóry wodnym roztworem soli lub kwaśnych estrów zawierających co najmniej dwie grupy acylowe zdolne do wytworzenia soli, wysuszenie skóry, a następnie reakcją kwasu z mieszącą się z wodą solą kompleksową wielowartościowego metalu.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 010 780 dotyczy zastosowania mineralnego środka garbującego do wytwarzania kompleksu z pochodnym i niepolimerycznych kwasów trój- lub więcej -zasadowych, zawierających grupy hydrofobowe, takich jak kwas borowy, kwas fosforowy, kwas arsenowy, kwas cytrynowy, kwas trójmezytynowy, kwas melitowy, kwas etanoczeroctowy itp.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 276 891 dotyczy zastosowania częściowych estrów lub częściowych amidów alifatycznych kwasów wielokarboksylowych zawierających od 3 do 10 atomów węgla i 2 do 4 grupy karboksylowe, alifatycznych aminokwasów wielokarboksylowych zawierających od 4 do 10 atomów węgla albo kwasów fenylo- lub hydroksyfenylo-wielokarboksylowych zawierających od 2 do 6 grup karboksylowych, z częściowymi estrami lub częściowymi eterami polialkoholi zawierających od 2 do 10 atomów węgla oraz co najmniej dwie wolne grupy hydroksylowe oraz jeden nienasycony lipofilowy rodnik C8-C22, jako środków impregnujących w rozpuszczalniku organicznym.

C. E. Retzche w „An Aqueous System Destined for the Production of a Dry Cleanable Leather Which Is No Longer Wetttable”, Rev. Tech. Ind. Cir, Vol. 69, wydanie 4 (1977) przedstawia trudności w nadawaniu odporności na wodę skór, które zostały poddane obróbce hydrofilowymi syntanami i środkami natłuszczającymi. Retzche proponuje zastosowanie pewnych polimerów zawierających fosforany w kombinacji ze związkami chromu.

Opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 527 992 również dotyczy sposobu wytwarzania wodoszczelnych skór wyprawionych i skór surowych poprzez obróbkę garbowanych skór surowych środkiem natłuszczającym wybranym z grupy obejmującej węglowodory alifatyczne C18-C26, utlenione i częściowo sulfonowane węglowodory alifatyczne C18-C26, utlenione woski C32-C40 oraz utlenione i częściowo sulfonowane woski C32-C40. Po obróbce takimi środkami natłuszczającymi stosuje się środki impregnujące w postaci soli metali alkalicznych, soli amonowych lub soli niższo alkilaminowych kopolimerów zawierających 60–95% molowych kwasu nienasyconego wybranego z grupy obejmującej kwas akrylowy i metakrylowy oraz od 5% do 40% molowych monomeru wybranego z grupy obejmującej akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan propylu, akrylan butylu, akrylamid, akrylonitryl, metakrylan metylu, metakrylan etylu, metakrylan propylu, metakrylan butylu, metakrylamid i metakrylonitryl, przy czym masa cząsteczkowa kopolimerów wynosi od 800 do 10.000. Po obróbce tej następuje zakwaszenie, utrwalenie i wykończenie.

Znane są sposoby antymikrobowego wykańczania płaskich wyrobów włókienniczych.

Z polskiego opisu patentowego PL 215 037 B1 znany jest sposób antybakteryjnego i antygrzybicznego wykończenia płaskich wyrobów, polegający na wytwarzaniu bezpośrednio na i/lub we włóknach nanocząstek srebra w drodze redukcji azotanu srebra, który charakteryzuje się tym, że sporządza się wodny roztwór azotanu srebra, zawierający co najmniej 0,001 mola azotanu srebra/dm<sup>3</sup> roztworu, zawierający nadto zmiatacz rodników jak propanol-2, alkohol izobutyłowy lub alkohol tert-butyłowy, a także glikol etylenowy, glikol poli(etylenowy), niejonowy związek powierzchniowo czynny oraz związek zwiększający przewodnictwo elektryczne, korzystnie azotan litu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu obróbki garbowanej skóry prowadzącego do nadania skórze aktywności antymikrobowej tj. zdolności do hamowania rozwoju i namnażania się mikroorganizmów w gotowych wyrobach a przede wszystkim we wnętrzu obuwia, oraz oporności na działanie mikroorganizmów.

Z licznych wspomnianych publikacji wynika, że nie udało się do tej pory znaleźć materiału i sposobu nadającego się do uzyskania skóry wygarbowanej wykazującej aktywność antymikrobową.

Istotą zgłaszanego wynalazku jest sposób nadawania skórze aktywności antymikrobowej w procesie wykończenia kąpielowego, na etapie natłuszczania, polegający na zastosowaniu środków o właściwościach antyseptycznych i mieszanki natłuszczającej charakteryzujący się tym, że jako środek antyseptyczny stosuje się olejek eteryczny, lebiodkowy o zawartości karwakrolu w granicach od 14% do 95% lub cynamonowy o zawartości eugenolu w granicach od 12% do 90% lub tymiankowy o zawartości tymolu w granicach od 16% do 84%, który w ilości od 1% do 5% masy struganej skóry wprowadza się do mieszanki natłuszczającej nastawionej na pH od 7,0 do 9,0, zawierającej od 4% do 12% tłuszczu garbarskiego, który jest wodną emulsją parafin o wysokiej masie cząsteczkowej z dodatkiem środków wodoodpornych i od 0,2% do 0,7% sulfonowanego alkeny, a pozostałość stanowi woda i tak przygotowaną emulsją natłuszcza się skóry przez 45 do 90 min do przesycenia tkanki skórnej olejkami o właściwościach antyseptycznych.

Sposobem według wynalazku nadaje się skórze wygarbowanej aktywność antymikrobową, określony zapach oraz poprawia jej właściwości estetyczne, wytrzymałościowe i miękkość. Zaletą wynalazku jest to, że wprowadzenie olejku o właściwościach antyseptycznych do surowca zapewnia mu aktywność antymikrobową utrzymującą się w czasie. Dzięki wykorzystaniu tak uszlachetnionej skóry możliwe jest wyprodukowanie obuwia wykazującego dobre właściwości higieniczne nawet w trakcie rocznego użytkowania. Nowością jest uzyskany, utrzymujący się w czasie efekt biocydowy skóry pozwalający na trwałe zapewnienie właściwości higienicznych we wnętrzu obuwia, które może znaleźć odbiorców

wśród osób zmagających się z dolegliwościami grzybiczymi i trudno gojącymi się ranami (np. w przypadku cukrzycy).

Przedmiot wynalazku objaśniono w podanych poniżej przykładach.

#### Przykład 1

W procesie wykończania kąpielowego, w etapie natłuszczenia, wprowadza się do skóry lebidokowy olejek eteryczny o wysokiej tj. 94% zawartości karwakrolu (składnika wykazującego działanie antymikrobowe), w ilości 3%, jako składnik mieszanki natłuszczającej zawierającej także: 5% tłuszczu garbarskiego, który jest wodną emulsją parafin o wysokiej masie cząsteczkowej z dodatkiem środków wodoodpornych, 0,4% środka umożliwiającego otrzymanie trwałej w czasie emulsji, tj. sulfonowanego alkeny i w pozostałej do 100% ilości wody (podane wartości procentowe składników odnoszą się do masy struganych skór). Mieszanka natłuszczająca ma pH z zakresu 7,0–7,5. Natłuszczenie, w trakcie którego dochodzi do przesylenia tkanki skórnej olejkami lebidokowymi o właściwościach antyseptycznych, prowadzi się przez 60 min.

#### Przykład 2

W procesie wykończania kąpielowego, w etapie natłuszczenia, wprowadza się do skóry cynamonowy olejek eteryczny o wysokiej tj. 40% zawartości eugenolu (składnika wykazującego działanie antymikrobowe), w ilości 5%, jako składnik mieszanki natłuszczającej zawierającej także: 4% tłuszczu garbarskiego, który jest wodną emulsją parafin o wysokiej masie cząsteczkowej z dodatkiem środków wodoodpornych, 0,5% środka umożliwiającego otrzymanie trwałej w czasie emulsji, tj. sulfonowanego alkeny i w pozostałej do 100% ilości wody (podane wartości procentowe składników odnoszą się do masy struganych skór). Mieszanka natłuszczająca ma pH z zakresu 7,5–8,0. Natłuszczenie, w trakcie którego dochodzi do przesylenia tkanki skórnej olejkami cynamonowymi o właściwościach antyseptycznych, prowadzi się przez 50 min.

#### Przykład 3

W procesie wykończania kąpielowego, w etapie natłuszczenia, wprowadza się do skóry tymiankowy olejek eteryczny o wysokiej tj. 20% zawartości tymolu (składnika wykazującego działanie antymikrobowe), w ilości 5%, jako składnik mieszanki natłuszczającej zawierającej także: 4% tłuszczu garbarskiego, który jest wodną emulsją parafin o wysokiej masie cząsteczkowej z dodatkiem środków wodoodpornych, 0,5% środka umożliwiającego otrzymanie trwałej w czasie emulsji, tj. sulfonowanego alkeny i w pozostałej do 100% ilości wody (podane wartości procentowe składników odnoszą się do masy struganych skór). Mieszanka natłuszczająca ma pH z zakresu 7,5–8,0. Natłuszczenie, w trakcie którego dochodzi do przesylenia tkanki skórnej olejkami tymiankowymi o właściwościach antyseptycznych, prowadzi się przez 60 min.

## Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób nadawania skórze aktywności antymikrobowej w procesie wykończania kąpielowego, na etapie natłuszczenia, polegający na zastosowaniu środków o właściwościach antyseptycznych i mieszanki natłuszczającej **znamienny tym**, że jako środek antyseptyczny stosuje się olejek eteryczny, lebidokowy o zawartości karwakrolu w granicach od 14% do 95% lub cynamonowy o zawartości eugenolu w granicach od 12% do 90%, lub tymiankowy o zawartości tymolu w granicach od 16% do 84%, który w ilości od 1% do 5% masy struganej skóry wprowadza się do mieszanki natłuszczającej nastawionej na pH od 7,0 do 9,0, zawierającej od 4% do 12% tłuszczu garbarskiego, który jest wodną emulsją parafin o wysokiej masie cząsteczkowej z dodatkiem środków wodoodpornych i od 0,2% do 0,7% sulfonowanego alkeny, a pozostałość stanowi woda i tak przygotowaną emulsją natłuszcza się skóry przez 45 do 90 min do przesylenia tkanki skórnej olejkami o właściwościach antyseptycznych.