

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

68 514

Patent dodatkowy
do patentu

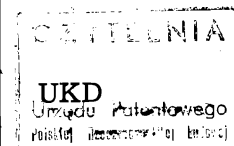
Kl. 28a,9

Zgłoszono: 29.XI.1966 (P. 117 656)

Pierwszeństwo: 28.XII.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C14c 11/00

Opublikowano: 15.XII.1973



Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wykańczania skóry

1

Wynalazek dotyczy sposobu wykańczania skóry za pomocą wodnej dyspersji kopolimerów.

Wiadomo, że dla przygotowania podkładu pod właściwe wykończenie farbami kryjącymi, stosowane są produkty wymiany izocyjanianów z poliestrami w rozpuszczalnikach organicznych lub też wodne dyspersje poliakrylanów, bez emulgatorów, zawierające co najmniej 10% spolimeryzowanego akryloamidu. Przez takie traktowanie powierzchni skóry osiąga się dosyć dobrą wytrzymałość lica skóry, delikatne załamanie lica, gładką powierzchnię i dobrą wytrzymałość na zadrapanie.

W licznych jednak przypadkach nie można stosować wyżej wymienionych produktów. Tak np. przy użyciu wodnej dyspersji polimerów, wraz ze wzmocnieniem lica występuje twardnienie skóry, co uniemożliwia w przypadku niektórych gatunków skór, stosowanie tego środka. Natomiast przy użyciu środków do wykańczania opartych na izocyjanianach rozpuszczonych w organicznych rozpuszczalnikach, zmniejsza się bardzo przyczepność dalszych warstw kryjących w przypadku konieczności zmagazynowania w międzyczasie skóry pokrywanej podkładem.

Stwierdzono, że wykańczanie skóry za pomocą wodnych dyspersji kopolimerów, które zawierają: związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza wodór lub R_1 i/ albo R_2 oznacza alkil o 1—20 atomach węgla, cykloalkil o 5—7 atomach węgla, aryloalkil, taki jak benzyl,

2

fenyloetyl, aryl, taki jak fenyl lub naftyl, monomery nadające elastyczność, z grupy sprzężonych 1,3-dwuolefin o 4—6 atomach węgla, estry kwasu akrylowego o 1—20 atomach węgla w grupie estrowej i estry kwasu metakrylowego o 4—20 atomach węgla w grupie estrowej oraz ewentualnie monomery ulegające dalszej rodnikowej kopolimeryzacji, umożliwia przygotowanie podkładu wzmacniającego lico, nie wywołującego twardnienia skóry, nie zmniejszającego przyczepności nakładanej warstwy kryjącej nawet po dłuższym składowaniu przed dalszym wykańczaniem, nadającego dobrą wytrzymałość na zadrapywanie, gładkość i jednorodność powierzchni wykańczanej skóry i dającego nie lepiące się warstwy kryjące o miękkim chwycie i dobrej wytrzymałości.

Przykładami takich związków są estry kwasu amidometylenokarbaminowego, kwasu akrylowego i metakrylowego, takie jak ester metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, izobutylowy, cykloheksylowy, fenyłowy, benzylowy. Można je otrzymywać według niemieckiego opisu patentowego 1.195.733. Szczególne korzystne są estry kwasu amidometylenokarbaminowego, kwasu akrylowego i metakrylowego zawierające grupę jednowartościowego nasyconego alkoholu alifatycznego o 1—4 atomach węgla. Korzystnie w zastosowanych kopolimerach ilość spolimeryzowanych monomerów wynosi 0,1—10% wagowych, w przeliczeniu na ogólną ilość monomerów.

Składnikami polimerów nadającymi elastyczność są, np. z grup alifatycznie sprzężonych 1,3-dwuo-
olefin, o 4—6 atomach węgla, butadien-1,3, 2-me-
tylobutadien-1,3, 2-chlorobutadien-1,3. Estrami
kwasu akrylowego są korzystnie estry jednowar-
tościowych, alifatycznych alkoholi nasyconych o
1—20 atomach węgla, takie jak akrylan metylu,
etylu, butylu, izobutylu, dodecyłu, oktadecyłu.
Estrami kwasu metakrylowego są korzystnie estry
jednowartościowych alifatycznych alkoholi nasyco-
nych o 4—20 atomach węgla, np. metakrylan bu-
tylu, izobutylu, etyloheksylu, dodecyłu, oktadecy-
lu. Powyższe składniki nadające elastyczność do-
dawane są jako monomery korzystne w ilościach
70—99,9% wagowych, w przeliczeniu na ogólną
ilość monomerów.

Dla wyprodukowania stosowanych zgodnie z wy-
nalazkiem dyspersji kopolimerów, mogą być ewen-
tualnie dodatkowo stosowane monomery ulegające
dalszej rodnikowej kopolimeryzacji o podwój-
nych wiązaniach, np. estry kwasu metakrylowego
z alkoholami zawierającymi 1—3 atomów węgla,
estry winylowe, np. octan winylu, propionian wi-
nylu lub benzoesan winylu, nienasycone węglow-
odory, np. etylen lub propylen, nienasycone chlo-
rowcowane węglowodory, np. chlorek winylu i 1,1-
dwuchloroetylen, związki aromatyczne z grupą wi-
nylową, takie jak styren, alfa-metylostyren lub wi-
nylotoluen, alba, beta-nienasycone kwasy karbo-
ksylowe, np. kwas akrylowy lub kwas metakrylo-
wy, kwas itakonowy, kwas fumarowy lub maleino-
wy, jak też pochodne nienasyconych alfa, beta-
-kwasów karboksylowych, takie jak amid kwasu
akrylowego, lub amid kwasu metakrylowego, me-
takrylan 2-oksypopylu, chlorowodorek metakry-
lanu 2-aminoetylu, 2-winylopirydyna, 2-metylo-5-
-winylopirydyna itd.

Jako szczególne interesujące wśród tych skład-
ników można wymienić: styren, akrylonitryl, akry-
lamid i metakryloamid, kwas akrylowy i meta-
krylowy, octan winylu i metakrylan metylu, przy-
czym akryloamid i metakryloamid dodaje się w
ilościach poniżej 5% w przeliczeniu na ogólną
ilość monomerów. Pozostałe z tych składników do-
daje się w ilościach 0—29,9% wagowych w przeli-
czeniu na ogólną ilość monomerów.

Wytwarzanie dyspersji kopolimerów można prze-
prowadzać znanymi sposobami. Wymienione mo-
nomery w postaci wodnej dyspersji polimeryzuje
się za pomocą polimeryzacyjnych katalizatorów
tworzących wolne rodniki. Odpowiednie dla pro-
wadzenia polimeryzacji wartości pH wynoszą po-
niżej 7 i temperatura nie przekraczająca 50°C.
Pojęcie kopolimeryzacji, obejmuje w tym przy-
padku również wytwarzanie polimerów na drodze
kopolimeryzacji szczepionej lub blokowej, podczas
której jeden lub większa ilość monomerów może
być spolimeryzowana do końca przy pomocy pre-
polimerów.

Jako emulgatory mogą być używane związki typu
anionowego i/albo kationowego i/lub niejonowego.
Przed wszystkim używane są siarczany i sulfo-
niany kwasów tłuszczowych w ilościach 1—10%
wagowych w przeliczeniu na ogólną ilość mono-
merów, taki jak siarczany lorolu (techniczna mie-

szanina alkoholi tłuszczowych o zawartości 10—18
atomów węgla), siarczany alkoholu olejowego, pro-
dukty estryfikacji kwasem siarkowym produktów
kondensacji alkoholu tłuszczowego lub miesza-
ny alkoholi tłuszczowych z tlenkiem etylenu,
lauryniany kwasów tłuszczowych lub N-metylo-
tauryniany, alkilosulfoniany sodowe o 12—18 ato-
mach węgla.

Dla regulacji ciężaru cząsteczkowego mogą być
stosowane znane regulatory polimeryzacji, takie
jak alkilomerkaptany lub dwusiarczki alkilów.
Można również oddziaływać na kształt i długość
makrocząsteczki przez odpowiednią zmianę ilości
aktywatora i/albo temperatury. Przed użyciem
wodnych dyspersji kopolimerów, przede wszystkim
takich, które zawierają spolimeryzowane 1,3-dwu-
olefiny, zadaje się je środkami stabilizującymi, np.
produktami kondensacji krezoli z kamfenami, 2,6-
-dwo-III-rzęd-butylu-p-krezolem, produktami ary-
loalkilowania dwufenyloaminy, 2,2'-metylenodwu-/
4-metylo-6-cykloheksylofenolami) itd. Ilość środka
stabilizującego powinna być rzędu 0,2—5% wago-
wych w odniesieniu do ilości 1,3-dienu wchodzące-
go w skład kopolimeru. Do wodnych dyspersji ko-
polimerów mogą być dodawane i inne znane środ-
ki pomocnicze, zarówno mało- jak i wielkoczą-
steczkowe wpływające na ich lepkość, trwałość,
czas lub przebieg wysychania, albo też na właści-
wości wykańczania skór. Poza tym dyspersje ko-
polimerów, które zawierają spolimeryzowane 1,3-
-dwuolefiny mogą być zadawane wulkanizatorami,
takimi jak: siarka, substancje wydzielające
siarkę, dwusiarczki czterometylotiamu, tlenek
cynku oraz przyspieszacze lub nadlenki organicz-
ne.

Roztwór zdyspergowanego kopolimeru nakłada
się na skórę w zależności od jej wsiąkliwości, ręcz-
nie, szczotką lub przy pomocy pistoletu natrysko-
wego, maszyny oblewniczej, lub bezpowietrznego
urządzenia natryskowego. Na drodze doświadczal-
nej należy oznaczyć takie ilości środka nanoszo-
nego na m², przy których osiąga się dobrą wy-
trzymałość lica skóry, gładkość powierzchni i op-
tymalną wytrzymałość na zadrapanie. W zależno-
ści od skóry ilość substancji stałej w odpowied-
niej dyspersji kopolimeru waha się od 10 do 30 g
na m² skóry.

W celu regulacji zdolności przenikania podkładu,
można dodawać przy wykańczaniu środki nawilża-
jące i dyspergujące, takie jak olej turecki, anio-
nowe i niejonotwórcze emulgatory, rozpuszczalniki
organiczne mieszające się z wodą, takie jak alko-
hol etylowy, izopropylowy i dyspersje wosku. Dla
barwienia podkładu można używać zwykle stoso-
wanych przy wykańczaniu skór, barwników anili-
nowych i w mniejszych ilościach również i pigmen-
tów.

Specjalnie gładką powierzchnię skóry otrzymu-
je się, gdy po nałożeniu podkładu na skórę oszli-
fowuje się ją raz jeszcze na szerokiej szlifierce,
obejmującej całą powierzchnię skóry. Dla tego
celu najlepiej nadaje się papier ścierny o uziar-
nieniu 400—900. Stosowane dyspersje kopolimerów
są specjalnie odpowiednie dla tej metody, gdyż,
niespodziewanie, przy wysychaniu w temperaturze

pokojowej, niezależnie od wartości pH, a więc w przeciwieństwie do znanych dyspersji kopolimerów, również w środowisku alkalicznym usieciowują się, tworząc nierozpuszczalne błony nie posiadające własności termoplastycznych. Przy tym z łatwością przenikają one skórę i pomimo, że są bardzo miękkie, zapobiegają szybkiemu zużywaniu się papieru ściernego przez zasmarowanie, pociągające-
mu za sobą duże koszty i stratę czasu.

Podkład suszy się w temperaturze 15–80°C, przeważnie w 20–30°C. Dalsze wykańczanie skóry wykonywane jest znanym sposobem prasowania w temperaturze 15–80°C, korzystnie 40–70°C i ciśnieniu 50–200 atmosfer, stosując pigmenty zawierające kazeinę lub wolne od kazeiny, dyspersje polimerów i kazeinowe lub kolodionowe powłoki (porównaj W. Grassmann, Handbuch für Gerberei und Lederfabrikation, 1961, tom 3/1 str. 866–881). Przy tym omawiane dyspersje kopolimerów mogą być dodawane do warstw kryjących w całości lub częściowo, jako miękki wiążący środek polimeryzacyjny. Obok wymienionych emulgatorów, mogą być dodawane również koloidy ochronne, takie jak alkohole poliwinylowe, częściowo zmydlony ester poliwinylowy, eter celulozy, sole kwasu poliakrylowego, poliakryloamid, poliwinylpiperolidon i inne podobnie działające substancje. Stosowane dyspersje kopolimerów działają obniżająco na lepkość warstwy kryjącej przy prasowaniu na prasie hydraulicznej i przy składowaniu w stosach i dają wykończenie o bardzo miękkim, giętkim chwycie przy dobrej odporności, przede wszystkim w zakresie wytrzymałości na rozpuszczalniki i gorące prasowanie.

Poniższe przykłady obrazują sposób wykańczania skór zgodnie z wynalazkiem.

Podane w przykładach części są częściami wagowymi.

Przykład I. Mocno dogarbowany boks bydlęcy, oszlifowany dwukrotnie papierem nr 240 pokrywa się następującą mieszaniną w ilości 215 g na m², przy pomocy bezpowietrznego pistoletu do natryskiwania: 100 g oleju tureckiego, 150 g wstępnego podkładu zawierającego 1 mol fenolu nonyloвого i 10–20 moli tlenu etylenu i eteru jednoetylowego glikolu etylenowego, 300 g wody i 300 g 40% wodnej dyspersji kopolimeru.

Po naniesieniu powłoki, skórę przeciąga się przez mocno wentylowaną lecz nie ogrzewaną suszarnię tunelową o temperaturze 15–30°C, której długość dostosowana jest do szybkości przesuwu agregatu nanoszącego powłokę. Po przejściu przez suszarnię tunelową, skóry jeszcze w stanie wilgotnym układa się w stosy. Sklejania się skór w stosach nie stwierdzono. Po 12–14 godzinach skóry oszlifowuje się na szlifierce papierem nr 600.

Następne powłoki wykonuje się według W. Grassmana, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation (1961), tom 3/1, str. 378–381, tablica 12 przy opisie urządzenia do prasowania boks szlifowanego. Otrzymuje się skórę miękką, z licem o zwiększonej wytrzymałości o gładkiej, równej powierzchni z delikatnym układem lica i o dobrej przyczepności warstwy kryjącej.

Stosowaną dyspersję, kopolimeru przygotowuje się w sposób następujący: do autoklawu wlewa się roztwór zawierający 1240 części siarczanu al-
koholu olejowego, 135 części N-metylotaurynianu kwasów tłuszczowych o 14–18 atomach węgla w łańcuchu kwasów tłuszczowych, 135 części pirofosforanu sodowego, 412,5 części metakryloamidu i 150 części estru etylowego kwasu metakryloamidokarbaminowego w 36500 częściach wody. Po ogrzaniu do 45°C, mieszając, dodaje się do autoklawu mieszaninę 2365 części akrylanu etylowego, 2255 części akrylanu butylowego, 660 części akrylonitrylu i 110 części kwasu akrylowego, aktywując przez dodanie 14 części pirosiarczyny sodowego rozpuszczonego w 500 częściach wody i 138 części nadsiarczanu potasowego rozpuszczonego w 3000 częściach wody. Po 3 godzinach dodaje się mieszaninę 9460 części akrylanu etylowego, 9020 części akrylanu butylowego, 2640 części akrylonitrylu i 440 części kwasu akrylowego i po upływie dalszych 4 godzin otrzymuje się 40% wodną dyspersję kopolimeru.

Przykład II. Zamiast opisanej w przykładzie I dyspersji kopolimeru, wprowadza się następującą dyspersję otrzymaną według przykładu I. 275 części metakryloamidu, 275 części estru butylowego kwasu metakryloamidometylenokarbaminowego, 1100 części siarczanu węgłowodorów parafinowych o 12–18 atomach węgla i 100 części N-metylotaurynianu kwasów tłuszczowych zawierających 14–18 atomów C rozpuszcza się w 40 000 częściach wody i wlewa do autoklawu. Podgrzewa się, mieszając, do 50°C, dodaje 200 części nadsiarczanu potasowego i wprowadza partiami mieszaninę 11 000 części akrylanu etylowego, 11 550 części akrylanu butylowego, 1100 części metakrylanu metylowego, 1100 części kwasu akrylowego i 2200 części akrylonitrylu. Po 10 godzinach wydajność polimeru wynosi około 100%.

Po wykończeniu otrzymuje się skórę miękką o dobrej wytrzymałości lica z gładką, równą powierzchnią o delikatnym układzie lica i dobrej przyczepności warstwy kryjącej.

Przykład III. Zamiast monomerów użytych w przykładzie I użyto następujące monomery, zachowując te same co w przykładzie I warunki wyprodukowania dyspersji: 11 000 części akrylanu etylowego, 12 100 części akrylanu butylowego, 550 części kwasu akrylowego, 2 750 części akrylonitrylu, 550 części akryloamidu i 550 części estru fenyloвого kwasu metakryloamidometylenokarbaminowego. W temperaturze polimeryzacji wynoszącej 50°C, po 12 godzinach otrzymuje się prawie 100% wydajności polimeru.

Otrzymaną dyspersję stosuje się w ten sam sposób co w przykładzie I.

Po wykończeniu otrzymuje się miękką, o wzmocnionej wytrzymałości lica skórę, z gładką, równą powierzchnią o ładnym układzie lica i o dobrej przyczepności warstwy kryjącej.

Przykład IV. Farbę kryjącą o składzie: 100 części wodnej mieszaniny farb kryjących (patrz W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation (1961), tom 3/1, str. 834,

wiersze 14—20), 50 części środka wiążącego opartego na kazeinie (patrz W. Grassmann Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation (1961), tom 3/1 str. 826, receptura 1), 10 części oleju tureckiego, 500 części wody i 200 części 40% wodnej dyspersji kopolimeru, nanosi się szczotkowaniem natryskiwaniem lub oblewaniem na dogarbowany oszlifowany boks bydłęcy. Powlekanie powtarza się 2—3-krotnie, aż do wystarczającego pokrycia skóry. Po wysuszeniu warstwy kryjącej, w temperaturze około 40°C nanosi się apreturę na podstawie białka kurzego, którą utrwała się przez natrysk 10% roztworem formaliny. Otrzymane wykończenie skóry, całkowicie odporne na starzenie się, odznacza się szczególnie miękkim, przyjemnym, nielepkiem chwytem, ładnym układem lica i doskonałą trwałością.

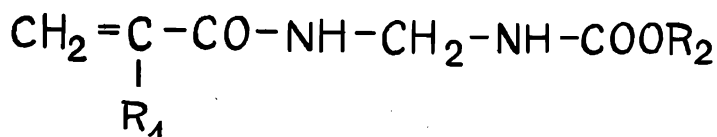
Dyspersję kopolimeru przygotowuje się w sposób następujący: Do autoklawu wlewa się roztwór 27 części siarczanu alkoholu oleilowego, 3 części pirosiarczynu sodowego, 3 części N-metylotaurynianu kwasów tłuszczowych o 14—18 atomach węgla i 0,3 części pirosiarczynu sodowego w 900 częściach wody i, mieszając w temperaturze 45°C, dodaje się 20% następującej mieszaniny monomerów: 246 części akrylanu etylu, 240 części akrylanu butylu, 60 części akrylonitrylu, 12 części kwasu akrylowego, 12 części metakryloamidu i 30 części estru etylowego kwasu akryloamidometylenokarbaminowego. Następnie aktywuje się przez dodatek 3 części nadsiarczynu potasowego i po zakończeniu reakcji wprowadza partiami pozostałą mieszaninę monomerów. Po około 10 godzinach polimeryzacja

jest zakończona i otrzymuje się 40% dyspersję kopolimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wykańczania skór za pomocą wodnej dyspersji kopolimerów przez nanoszenie dyspersji kopolimerów na skórę, **znamienny tym**, że stosuje się wodne dyspersje kopolimerów, które zawierają: związki o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w których R_1 oznacza wodór lub R_1 i/ albo R_2 oznacza alkil o 1—20 atomach węgla, cykloalkil o 5—7 atomach węgla, aryloalkil taki jak benzyl, fenyletyl, aryl, taki jak fenyl lub naftyl, monomery nadające elastyczność, z grupy sprzężonych 1,3-dwuolefin o 4—6 atomach węgla, estry kwasu akrylowego o 1—20 atomach węgla w grupie estrowej i estry kwasu metakrylowego o 4—20 atomach węgla w grupie estrowej oraz ewentualnie monomery ulegające dalszej rodnikowej kopolimeryzacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodne dyspersje kopolimerów, które zawierają 0,1—10% wagowych związku o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 oznacza wodór lub metyl i R_2 oznacza alkil o 1—4 atomach węgla lub fenyl, 70—99,9% wagowych estru kwasu akrylowego o 1—20 atomach węgla w grupie estrowej i 29,9—0% wagowych monomeru takiego jak styren, akrylonitryl, kwas akrylowy, kwas metakrylowy, octan winylu lub metakrylan metylu albo poniżej 5% wagowych akryloamidu lub metakryloamidu w przeliczeniu na ogólną ilość monomeru.



W Z O R