

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68064

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 28b,25/05

Zgłoszono: 26.IX.1970 (P 143 470)

Pierwszeństwo: _____

MKP C14b 15/12

Opublikowano: 01.04.1974

Współtwórcy wynalazku: Remigiusz Dzieża, Janusz Bajda, Jadwiga Świstak

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania loków lub mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych wyprawionych i barwionych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania loków i mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych wyprawionych i barwionych.

Dotychczas wytworzenie odpowiedniego układu loków lub mory w okrywie włosowej skór futerkowych mających włosy proste uzyskuje się w wyniku obróbki mechanicznej lub termomechanicznej uplastycznionej okrywy włosowej, po której przeprowadza się utrwalenie chemiczne kształtu wytworzonych loków lub mory.

Celem uplastycznienia okrywy włosowej skór futerkowych jest osłabienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych, co umożliwia łatwiejsze formowanie loków lub mory z włosów prostych. Do uplastyczniania okrywy włosowej stosowane są 2—3 procentowe roztwory reduktorów, jak na przykład kwasu tioglikolowego lub jego soli, różnego typu siarczki, hydrosulfit, siarczyny i kwaśny siarczyn sodowy, do których są często dodawane alkohole, niejonowe środki powierzchniowoczystne oraz środki hydrofobizujące oparte na przykład na bazie związków cyrkonu lub emulsji silikonowych. Po zwilżeniu okrywy włosowej tymi roztworami, które przeprowadza się najczęściej szczotką lub odpowiednią maszyną lub pistoletem natryskowym, który poddaje się odleżeniu przez okres około 30—45 minut, w czasie którego we włóknach keratynowych ulegają redukcji wiązania dwusiarczkowe do reszt cysteinowych.

Po uplastycznieniu górnej warstwy włosów skóry futerkowej poddaje się obróbce mechanicznej lub termomechanicznej. Do wytwarzania loków lub mory w upla-

2

stycznionej okrywie włosowej stosowane są różne urządzenia i maszyny. Są one na ogół wyposażone w 2 płyty, z których jedna, o gładkiej powierzchni, może być oziębianą, natomiast druga płyta jest wyposażona w formę z wygrawerowanym układem loków lub mory oraz w urządzenie umożliwiające ogrzewanie jej do temperatury 40—120°C oraz na stosowanie ciśnienia w granicach 4—120 kg/cm².

Po umieszczeniu skóry futerkowej lub płatu z nich wykonanych na płycie gładkiej, w okrywę włosową wciska się pod odpowiednim ciśnieniem, na przykład 80 kg/cm², płytę z wygrawerowanym układem loków lub mory, która jest na ogół ogrzana do temperatury 80—120°C. Po upływie 3—20 minut zostaje zakończony proces formowania loków lub mory. Do lokowania okrywy włosowej stosowane są również urządzenia, które w czasie obróbki termomechanicznej umożliwiają przesunięcie w okrywie włosowej płyty pod pewnym kątem.

Po wytworzeniu w okrywie włosowej loków lub mory poddaje się je utrwaleniu chemicznemu, które polega przede wszystkim na wzmocnieniu struktury wewnętrznej włókien keratynowych. Efekt ten uzyskuje się na ogół w czasie suszenia skór uszlachetnionych metodą lokowania okrywy włosowej. Często po suszeniu okrywy włosową zwilża się roztworem utleniaczy, jak na przykład 3-procentowym roztworem wody utlenionej lub kwasu chromowego, bądź chloranu lub bromianu sodowego, po czym skóry ponownie się suszy. Następnie okrywę włosową spryskuje się roztworem środków hy-

drofobizujących, w wyniku czego zwiększa się trwałość loków lub mory na działanie czynników atmosferycznych.

Inna z metod wytwarzania loków lub mory w okrywie włosowej skór futerkowych polega na tym, że po uplastycznieniu okrywy włosowej zwilża się ją roztworem formaliny i rezorcyny, po czym skóry umieszcza się w urządzeniu do lokowania. W wyniku wysokiego ciśnienia i temperatury w okrywie włosowej zostają wytworzone nisko- i wysokocząsteczkowe żywice rezorcynowo-formalinowe.

Niskocząsteczkowe żywice reagując z wolnymi grupami aminowymi w 2 sąsiednich łańcuchach polipeptydowych lub w protofibrylach, tworzą między nimi wiązania kowalencyjne, wzmacniające strukturę wewnętrzną włókien keratynowych, a tym samym zwiększają odporność loków lub mory na działanie czynników atmosferycznych. Wysokocząsteczkowe żywice formalinowo-rezorcynowe reagując z grupami aminowymi keratyny nie tworzą wiązań kowalencyjnych między sąsiednimi łańcuchami polipeptydowymi lub protofibrylami. W związku z tym, że w czasie obróbki termomechanicznej w okrywie włosowej powstają przede wszystkim wysokocząsteczkowe żywice rezorcynowo-formalinowe, w wytworzonych lokach w morze w tylko nieznacznej ilości włókien keratynowych ulega wzmocnieniu ich struktura wewnętrzna.

Do utrwalania chemicznego wytworzonych loków lub mory stosowane są również roztwory zawierające produkty kondensacji białek z kwasami tłuszczowymi oraz składające się z formaliny i żywic syntetycznych. Nieznaczna szybkość dyfuzji tych roztworów w głąb poszczególnych warstw włosów jest przyczyną tego, że w czasie obróbki termomechanicznej zostają utrwalone chemicznie tylko warstwa łuskowa oraz zewnętrzna część warstwy korowej włosów. Uszlachetnione w ten sposób skóry futerkowe mają okrywę włosową, której loki lub mora ulegają odkształceniu po krótkim okresie czasu użytkowania konfekcji futrzarskiej.

Wytwarzanie loków lub mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych przeprowadza się na ogół po wykończeniu skór barwionych, nieraz jednak proces uszlachetniania przeprowadza się przed barwieniem skór. Uplastycznienie okrywy włosowej oraz następne utrwalenie chemiczne struktury wewnętrznej włókien keratynowych w lokach lub w morze skór uszlachetnionych przebiega trudniej w skórkach barwionych niż wyprawionych, ponieważ w czasie barwienia, na przykład barwnikami utleniającymi znaczna ilość wiązań dwusiarczkowych ulega utlenieniu do reszt kwasu cysteinowego oraz większość grup aminowych, hydroksylowych, guanidynowych i karboksylowych reszt aminokwasów zostaje zablokowana przez odpowiednie produkty utlenienia i kondensacji futramin, bądź przez loki lub kompleksy barwników. Skóry uszlachetnione po barwieniu mają loki i morę mniej odporną na działanie czynników atmosferycznych niż skóry uszlachetnione po wyprawie.

Mankamentem barwienia skór uszlachetnionych po ich wyprawieniu jest możliwość spłaszczenia loków lub częściowe się ich rozlokowanie oraz zmniejszenie powinowactwa chemicznego włókien keratynowych względem różnych typów barwników. Niezależnie od tego, czy uszlachetnianie przeprowadza się przed lub po barwieniu, uzyskuje się produkt, którego włosy mają o kilka-

dziesiąt procent mniejszą wytrzymałość na rozciąganie w stanie prostym i w pętli, natomiast mają okrywę włosową bardziej ścieralną niż wynoszą wartości tych wskaźników w okrywie włosowej skór wyprawionych.

Sposób wytwarzania loków lub mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych wyprawionych i barwionych według wynalazku do minimum eliminuje możliwość uszkodzenia okrywy włosowej w czasie procesów związanych z jej uszlachetnianiem oraz barwieniem. Skóry futerkowe, w których okrywie włosowej wytworzono loki lub morę według wynalazku, mają po uszlachetnieniu włosy o większej wytrzymałości na rozciąganie w stanie prostym i w pętli od 20—40% są mniej podatne na łamliwość i ścieralność oraz bardziej odporne na działanie czynników atmosferycznych niż dotychczas wytwarzane.

Sposób wytwarzania loków i mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych według wynalazku polega na zwilżeniu okrywy włosowej roztworem o temperaturze 5—90°C i pH 3—11, zawierającym mocznik w ilości 3—250 g/l oraz reduktor pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 1—100 g/l, taki jak pirosiarczyn sodowy, kwaśny lub obojętny siarczyn sodowy, kwas tioglikolowy lub tiomocznik, po czym skóry poddaje się odleżeniu przez okres od 10 minut do 24 godzin. W czasie odleżenia skór następuje osłabienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych, które spowodowane jest zredukowaniem wiązań dwusiarczkowych cystyny do reszt cysteinowych oraz zmniejszeniem ilości wiązań wodorowych i jonowych i rozerwaniem wiązań występujących między pigmentem i grupami reaktywnymi keratyny.

Następnie okrywę włosową skór zwilża się roztworem o temperaturze 5—90°C i pH 2—12, zawierającym sole metali lub związki organiczne w ilości 5—100 g/l, takie jak octan cynku lub miedzi, kadmu, lub chlorek niklu, bądź bezwodnik kwasu maleinowego lub aldehyd glutarowy, octan bądź chlorek winylu, po czym skóry poddaje się odleżeniu przez okres od 1 minuty do 12 godzin. W wyniku działania tych związków chemicznych następuje wzmocnienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych, które spowodowane jest wytworzeniem między spiralami, łańcuchami polipeptydowymi i protofibrylami wiązań kowalencyjnych typu:

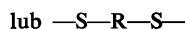


w których S oznacza siarkę, Me jon dowolnego metalu, a R resztę związku organicznego. Równocześnie we włóknach keratynowych wzrasta ilość wiązań wodorowych i jonowych.

Po odleżeniu skór, których uplastycznioną okrywą włosową zwilżono roztworem soli metali i/lub związków organicznych, umieszcza się je w urządzeniu do wytwarzania loków lub mory, po czym pod ciśnieniem 2—40 kg/cm² wciska się w okrywę włosową płytę o temperaturze 10—30°C. Po upływie 1—10 minut podnosi się temperaturę płyty do 60—120°C i ciśnienie do 4—80 kg/cm². Po upływie 3—20 minut, w czasie którego następuje wzmocnienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych w okrywie włosowej, wyjmuje się skóry z urządzenia prasującego, po czym się je wykań-

cza według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Stosując w pierwszej fazie obróbki termomechanicznej niskie ciśnienie oraz temperaturę w granicy 10–30°C, do momentu wytworzenia loków lub mory w gładkiej okrywie włosowej, tylko nieznaczna ilość wiązań kowalencyjnych powstaje między spiralami, łańcuchami polipeptydowymi i protofibrilami włókien keratynowych. Dopiero po wytworzeniu loków lub mory, zostaje podniesiona temperatura do 60–120°C i ciśnienie do 4–80 kg/mm², w wyniku czego wzrasta szybkość reakcji chemicznych, związanych z wytworzeniem dodatkowych wiązań wodorowych i jonowych oraz wiązań kowalencyjnych typu:



Proces utrwalania chemicznego kształtu loków lub mory zostaje zakończony w ciągu 3–20 minut.

Przykład I. Na wybarwioną okrywę włosową skór owczych, typu pogrubionego merynosa, nanosi się maszynowo roztwór o temperaturze 90°C i pH 3, zawierający mocznik w ilości 250 g/l i pirosiarczyn sodowy w ilości 100 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 24 godzin okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 90°C i pH 2, zawierającym 100 g/l octanu cynku. Po odleżeniu skór przez okres 1 minuty umieszcza się je w urządzeniu do wytwarzania loków, po czym w okrywę włosową wciska się pod ciśnieniem 40 kg/cm² płytę o temperaturze 10°C, w której wyżłobiony jest wzór imitujący okrywę włosową skór karakułowych. Po 5 minutowej obróbce termomechanicznej skóry wyjmuje się z urządzenia do lokowania, po czym się je suszy w temperaturze 42±2°C i siatkuje.

Przykład II. Okrywę włosową skór króliczych uszlachetnionych na imitację fok zwilża się roztworem o temperaturze 5°C i pH 11, zawierającym mocznik w ilości 3 g/l oraz siarczyn sodowy w ilości 3 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 10 minut na okrywę włosową nanosi się roztwór o temperaturze 5°C i pH 12, zawierający 5 g/l octanu kadmu. Po odleżeniu skór przez okres 12 godzin umieszcza się je w urządzeniu do wytwarzania loków. Pod ciśnieniem 10 kg/cm² wciśnięta zostaje w okrywę włosową płyta z wyżłobionym wzorem, która ogrzewana jest do temperatury 30°C. Po wytworzeniu loków w okrywie włosowej skóry suszy się w pomieszczeniu o temperaturze otoczenia, po czym się je siatkuje przez okres 30 minut.

Przykład III. Okrywę włosową skór owczych niebarwionych zwilża się roztworem o temperaturze 90°C i pH 11, zawierającym 250 g/l mocznika i 15 g/l merkaptioetanolu. Po odleżeniu skór przez okres 24 godzin okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 30°C, zawierającym 15 g/l octanu cynku, 15 g/l octanu kadmu i 8 g/l aldehydu mrówkowego. Po odleżeniu skór przez okres 5 minut poddaje się je czesaniu, po czym umieszcza się w urządzeniu do wytwarzania loków. Pod ciśnieniem 10 kg/cm² wciśnięta zostaje w okrywę włosową płyta z wyżłobionym wzorem, która ogrzana jest do temperatury 30°C. Po 5 minutowej obróbce termomechanicznej w urządzeniu do lokowania okrywy

włosowej, skóry wyjmuje się z urządzenia, po czym się je suszy i siatkuje. Następnie skóry barwi się barwnikami utleniającymi na kolor beżowy lub szary w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

Przykład IV. Po wyepilowaniu włosów ościastych okrywę włosową skór króliczych, wybarwionych na kolor szary, zwilża się roztworem o temperaturze 90°C, zawierającym 250 g/l mocznika i 30 g/l pirosiarczyny sodowego. Po odleżeniu skór przez okres 30 minut okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 5°C i pH 3, zawierającym 6 g/l octanu kadmu, 10 g/l octanu cynku, 5 g/l siarczynu żelazowego i 6 g/l aldehydu glutarowego. Po odleżeniu skór przez okres 1 minuty, umieszcza się je w urządzeniu do wytwarzania loków lub mory. Pod ciśnieniem 40 kg/cm² wciśnięta zostaje w okrywę włosową płyta z wygrawerowanym wzorem loków. Temperatura płyty 10°C. Po upływie 1 minuty podnosi się temperaturę płyty do 120°C i ciśnienie do 80 kg/cm². Po upływie 3 minut skóry wyjmuje się z urządzenia do wytwarzania loków i mory, po czym się je suszy w temperaturze otoczenia, a następnie siatkuje przez okres 30 minut. Następnie za pomocą pistoletu natryskowego nanosi się na okrywę włosową roztwór środków hydrofobizujących, po czym po odleżeniu skór przez okres 3 godzin poddaje się je suszeniu i siatkowaniu.

Przykład V. Okrywę włosową skór owczych barwionych barwnikami metalokompleksowymi o układzie 1:2 zwilża się roztworem o temperaturze 50°C i pH 11, zawierającym mocznik w ilości 50 g/l oraz siarczyn sodowy w ilości 25 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 30 minut, okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 5°C i pH 4, zawierającym 25 g/l octanu cynku i 15 g/l bezwodnika kwasu maleinowego. Po odleżeniu skór przez okres 30 minut umieszcza się w aparacie do wytwarzania loków lub mory.

Pod ciśnieniem 2 kg/cm² wciska się w okrywę włosową płytę z wygrawerowanym wzorem mory. Płyta ogrzana zostaje do temperatury 30°C. Po upływie 10 minut podnosi się temperaturę do 60°C i ciśnienie do 6 kg/cm². Skóry pozostawia się w tych warunkach przez okres 20 minut, po czym wyjmuje się je z urządzenia do wytwarzania loków i mory. Pozostałe procesy technologiczne przeprowadza się w sposób podany w przykładzie IV.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania loków lub mory w gładkiej okrywie włosowej skór futerkowych wyprawionych lub barwionych poprzez uplastycznianie okrywy włosowej oraz następne ich formowanie przez prasowanie, **znamienny tym**, że uplastycznianie okrywy włosowej prowadzi się roztworem o temperaturze 5–90°C i pH 3–11, zawierającym mocznik w ilości 3–250 g/l oraz reduktor pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 1–100 g/l, taki jak pirosiarczyn sodowy, siarczyn lub kwaśny siarczyn sodowy, merkaptioetanol, kwas tioglikolowy lub tiomocznik, po czym po odleżeniu skór przez okres od 10 minut do 24 godzin okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 5–90°C i pH 2–12, zawierającym sole metali i/lub związki organiczne w ilości 5–100 g/l, takie jak octan cynku lub kadmu, miedzi lub aldehyd glutarowy, bezwodnik kwasu maleinowego,

octan lub chlorek winylu, bądź ich mieszaninę, po czym po odleżeniu skór przez okres od 1 minuty do 12 godzin umieszcza się w urządzeniu do wytwarzania leków lub mory stosując ciśnienie 2—40 kg/cm² i temperaturę

10—30°C, a po upływie 1—10 minut podnosi się temperaturę płyty prasującej do 60—120°C i ciśnienie do 4—80 kg/cm², przy czym formowanie włosa prowadzi się przez 3—20 minut.