

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68067

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.X.1970 (P 143 977)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1974

Kl. 28a,12

MKP D061 3/14



Współtwórcy wynalazku: Remigiusz Dzieża, Janusz Bajda, Antoni Kardas, Jadwiga Świstak, Andrzej Suliga

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób przygotowania okrywy włosowej skór futerkowych surowych i wyprawionych do rozjaśniania i barwienia

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania okrywy włosowej skór futerkowych surowych i wyprawionych do rozjaśniania i barwienia.

Rozjaśnianie naturalnie barwnej okrywy włosowej skór futerkowych jest często stosowane w przemyśle futrzarskim. Efekt rozjaśnienia lub wybielenia uzyskuje się dotychczas w wyniku destrukcji pigmentów ziarnistego i dyfuzyjnego, które mogą występować w warstwach korowej, rdzeniowej i łuskowej włosów puchowych i ościistych. Destrukcję pigmentów uzyskuje się działając na okrywę włosową skór futerkowych roztworami utleniaczy, jak np. wody utlenionej lub kwasu nadmanganowego bądź roztworami różnych reduktorów pochodzenia nieorganicznego lub organicznego, jak np. siarczynu sodowego, hydrosulfitu, rongalitu, dekrolinu. Wybielacze optyczne stosowane są przede wszystkim do wybielenia zażółconej, naturalnie białej okrywy włosowej skór futerkowych. Rozjaśnianiu poddawane są na ogół skóry wyprawione metodą garbowania formalinowego, rzadziej skóry surowe.

Rozjaśnianie przeprowadza się sposobem szczotkowym (maszynowym), kąpielowym lub szczotkowo-kąpielowym. Przeprowadzając rozjaśnianie sposobem szczotkowym, okrywę włosową zwilża się roztworem utleniaczy lub reduktorów, po czym po odleżeniu skór przez okres od 30 minut do 24 godzin suszy się je w temperaturze 25—35°C, a następnie siatkuje. W zależności od pożądanego stopnia rozjaśnienia okrywy włosowej, cykl

2

ten powtarza się jedno-, dwu-, trzy- lub czterokrotnie. Naniesienie na okrywę włosową roztworów, jak na przykład wody utlenionej przeprowadza się przy pomocy szczotki, gąbki, pistoletu natryskowego lub odpowiedniej maszyny.

Do rozjaśniania skór sposobem szczotkowym stosowane są roztwory różnych utleniaczy zawierających np. 30% wodę utlenioną w ilości 50—200 g/l, 25% wodę amoniakalną w ilości 30—80 g/l oraz niejonowe lub jonowe środki powierzchniowoczynne, jak np. Pretepon G w ilości 0,5—5,0 g/l. Często do tych roztworów dodaje się również środki stabilizujące wodę utlenioną, jak np. pirofosforan sodowy w ilości 0,5—5,0 g/l oraz środki ochronne dla włosów, jak np. Olypon A w ilości 0,5—5,0 g/l.

Mankamentem stosowania do zwilżania okrywy włosowej roztworów utleniaczy jest wyraźne zmniejszenie wytrzymałości włosów na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz podwyższenie ich łamliwości i ścieralności, które w zależności od zastosowanych warunków technologicznych może się kształtować w granicach 10—50%. Pogorszenie tych właściwości okrywy włosowej spowodowane jest osłabieniem struktury wewnętrznej włókien keratynowych. Przyczyną tego jest przede wszystkim utlenienie wiązań dwusiarczkowych reszt cystyny do reszt kwasu cysteinowego, w konsekwencji czego w miejsce wiązań kowalentnych, odznaczających się bardzo wysoką energią wiązania, zostaje wytworzona tylko pewna ilość wiązań jonowych.

Stosując do zwilżania okrywy włosowej roztwory o temperaturze 20–40°C i pH 2–11, zawierające reduktory pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 50–150 g/l, jak np. hydrosulfit, rongalit, dekrolin lub Blankit oraz zasady lub kwasy, środki powierzchniowoczynne i środki ochronne dla włosów, uzyskuje się skóry futerkowe, których włosy są w mniejszym stopniu rozjaśnione i uszkodzone niż włosy skór futerkowych rozjaśnionych roztworem utleniaczy.

Zmniejszenie o kilka do kilkunastu procent wytrzymałości włosów na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz tylko nieznaczne podwyższenie ich łamliwości i ścieralności wskazuje na to, że w wyniku działania reduktorów na włosy w nieznacznym tylko stopniu ulega osłabieniu struktura wewnętrzna włókien keratynowych. Nieznaczne tylko osłabienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych po rozjaśnieniu ich roztworem reduktorów wskazuje na to, że w czasie suszenia skór futerkowych większość z wytworzonych reszt cysteinowych uległa utlenieniu tlenem powietrza do wiązań kowalencyjnych. Do rozjaśniania okrywy włosowej skór futerkowych sposobem szczotkowym stosowane są często roztwory na przemian utleniaczy i reduktorów.

Przeprowadzając rozjaśnianie sposobem kąpielowym, skóry futerkowe umartwia się przez okres od 30 minut do 24 godzin w kąpieli o temperaturze około 32°C i pH 7–10, zawierającej na ogół sól kuchenną w ilości 50 g/l, sodę i wodę amoniakalną w ilości 3–10 g/l, wodę utlenioną w ilości 5–30 g/l 30%, środki powierzchniowoczynne, jak np. Pretepon G w ilości 0,5–3,0 g/l oraz środki stabilizujące wodę utlenioną, jak np. pirofosforan sodowy w ilości 1–5 g/l i środki ochronne dla włosów, jak np. Olypon A lub olej turecki w ilości 1–5 g/l. Skóry wiruje się, po czym płucze wodą i ponownie wiruje, następnie skóry poddaje się zaprawianiu przez okres od 3 do 24 godzin w kąpieli o temperaturze około 25°C i pH 4,5–6,5, zawierającej sól kuchenną w ilości 40–50 g/l, siarczan żelazawy w ilości 2–20 g/l, reduktor, jak np. hydrosulfit lub rongalit w ilości 1–5 g/l oraz ewentualnie kwas organiczny w ilości 0,2–1,0 g/l oraz formalinę w ilości 2–5 g/l 40%. Z kolei skóry wiruje się, po czym bądź zarzuca bezpośrednio do kąpieli utleniającej, bądź przed wybielaniem poddaje się je odżelazowywaniu.

Odżelazowanie, w tym etapie uszlachetniania, przeprowadza się celem usunięcia ze skór futerkowych soli żelazawych, które nie zostały związane chemicznie przez grupy reaktywne pigmentu, keratyny i kolagenu. Odżelazowanie przeprowadza się jedno- lub dwukrotnie w kąpieli o temperaturze około 25°C i pH 2,4–3,0, zawierającej 50–80 g/l soli kuchennej, 1–5 g/l hydrosulfitu lub rongalitu oraz 0,4–0,8 g/l kwasu, np. siarkowego. Następnie skóry wiruje się, po czym poddaje rozjaśnianiu w kąpieli o temperaturze około 32°C i pH 4–5 lub 6,5–8,5, zawierającej 40–60 g/l soli kuchennej, 10–50 g/l wody utlenionej 30-procentowej, 1–5 g/l środka stabilizującego wodę utlenioną, np. pirofosforan sodowy, 1–5 g/l środka ochronnego dla włosów, jak np. Olypon A lub olej turecki.

W miejsce wody utlenionej stosowane są również inne utleniacze, jak np. nadsiarczan amonowy, nadboran sodowy, kwas nadmanganowy. Po upływie 3–24 godzin traktowania skór w kąpieli utleniającej, skóry wiruje się,

po czym płucze wodą lub roztworem soli kuchennej, ponownie wiruje, odżelazowuje, dogarbowuje, natłuszcza i wykańcza w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim. Skóry w ten sposób uszlachetnione, odznaczają się korzystniejszą jakością niż rozjaśnione sposobem szczotkowym. W czasie uszlachetniania sposobem kąpielowym ulega obniżeniu wytrzymałość włosów na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz zwiększa się ich łamliwość i ścieralność. Przyczyną tego jest przede wszystkim utlenienie wiązań dwusiarczkowych do reszt kwasu cysteinowego.

Niektóre rodzaje skór futerkowych rozjaśnia się sposobem szczotkowo-kąpielowym. Po 1–4 krotnym powtórzeniu cyklu rozjaśniania szczotkowego, skóry umartwia się, płucze, wiruje, zaprawia solami żelazawymi, odżelazowuje, rozjaśnia w kąpieli utleniającej, płucze, odżelazowuje jedno- lub dwukrotnie, zobojętnia, dogarbowuje, natłuszcza i wykańcza według zasad stosowanych powszechnie w przemyśle futrzarskim. Skóry uszlachetnione sposobem szczotkowo-kąpielowym mają intensywnie rozjaśnioną okrywę włosową, przy czym jednak włosy odznaczają się wyraźnie niższą wytrzymałością na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz większą łamliwością i ścieralnością niż włosy skór wyprawionych. Przyczyną tego jest utlenienie wiązań dwusiarczkowych do reszt kwasu cysteinowego.

Barwienie skór futerkowych wyprawionych lub surowych poprzedza się procesami umartwiania lub prania bądź zwilżania, a przy barwieniu barwnikami utleniającymi skóry umartwione poddaje się płukaniu i zobojętnianiu oraz zaprawianiu w kąpielach zawierających np. dwuchromian potasowy lub sodowy, siarczan żelazawy, miedziowy, chromowy lub glinowy. Umartwianie skór przeprowadza się przez okres od 2 do 20 godzin w kąpielach o temperaturze około 32°C i pH 7,5–9,5, zawierających sodę i wodę amoniakalną w ilości 4–12 g/l, środek powierzchniowoczynny, na przykład Pretepon G w ilości 1,0–5,0 g/l.

Często do kąpieli umartwiającej dodaje się również wody utlenionej w ilości 2–6 g/l 30%, oraz środki ochronne dla włosów, jak np. Olypon A w ilości 1–5 g/l. Po umartwianiu skóry wiruje się, płucze, ponownie wiruje, po czym barwi w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim. Włosy skór barwionych po umartwianiu mają niższą wytrzymałość na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz wyższą ścieralność i łamliwość. Przyczyną tego jest osłabienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych, które spowodowane jest hydrolizą wiązań dwusiarczkowych w czasie umartwiania skór. Wytworzone reszty kwasu sulfonowego są nietrwałe, przy czym odszczepiony zostaje z nich siarkowodor. Przeprowadzając umartwianie w kąpieli zawierającej wodę utlenioną, część wiązań dwusiarczkowych ulega z kolei utlenieniu do reszt kwasu cysteinowego, w wyniku czego w miejsce wiązań kowalencyjnych zostaje wytworzona pewna ilość wiązań jonowych, które odznaczają się wyraźnie niższą energią wiązania niż wiązania dwusiarczkowe.

Pranie skór futerkowych przeprowadza się w warunkach zbliżonych do umartwiania, z tą jednak różnicą, że proces ten prowadzi się 30–120 minut w kąpieli zawierającej sodę i wodę amoniakalną w ilości nieprze-

kraczącej 3 g/l. Po praniu skóry płucze się, wiruje i zobojętnia, po czym wiruje i barwi barwnikami np. zawieszinowymi w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim. Skóry barwione po praniu odznaczają się wyższymi wartościami wskaźników fizycznych włosów niż włosy skór, które barwiono po umartwianiu.

Zwilżanie okrywy włosowej przeprowadza się przez okres 30–90 minut w kąpielach o temperaturze 20–55°C i pH około 7,0, zawierających niejonowe lub jonowe środki powierzchniowo czynne w ilości 0,3–2,5 g/l. Następnie skóry wiruje się i barwi barwnikami np. metalo-kompleksowymi o układzie 1:2 w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim. Skóry barwione, po zwilżeniu ich roztworem niejonowych lub jonowych środków powierzchniowo czynnych mają włosy o nieznacznie tylko niższej wytrzymałości na rozciąganie w stanie prostym i w pętli niż włosy skór wyprawionych.

W miejsce umartwiania w środowisku zasadowym przeprowadza się również chlorowanie skór futerkowych w środowisku kwaśnym. Proces ten przeprowadza się przez okres od 1 do 6 godzin w kąpeli o temperaturze około 30°C i pH 2,5–4,5, zawierającej 1–6 g/l podchlorynu sodowego lub produktów otrzymanych na jego bazie oraz 0,5–3,0 g/l kwasu siarkowego lub kwasu organicznego trudno lotnego. Po chlorowaniu skóry wiruje się, po czym płucze przez okres 30–120 minut w kąpeli zawierającej 1–5 g/l tiosiarczuanu sodowego, następnie skóry wiruje się, płucze, ponownie wiruje i barwi barwnikami kwasowymi na kolory pastelowe. Okrywa włosowa skór barwionych po chlorowaniu odznacza się głębokim i żywym odcieniem barwy, natomiast włosy mają od kilkunastu do kilkadziesiąt procent niższą wytrzymałość na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz są bardziej łamliwe niż włosy skór wyprawionych. Przyczyną tego jest utlenienie wiązań dwusiarczkowych do reszt kwasu cysteinowego.

Sposób przygotowania okrywy włosowej skór futerkowych surowych i wyprawionych do rozjaśniania i barwienia według wynalazku eliminuje do minimum uszkodzenia skór futerkowych w czasie ich rozjaśniania oraz barwienia, umożliwia stosowanie do rozjaśniania mniej stężonych roztworów utleniaczy niż stosuje się w dotychczasowych metodach. Skóry futerkowe, których okrywę włosową przygotowano do rozjaśniania i barwienia w sposób według wynalazku, po uszlachetnieniu oraz barwieniu mają włosy o większej o 20–40% wytrzymałości na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz o mniejszej łamliwości i ścieralności niż włosy skór wyprawionych oraz barwionych i uszlachetnionych w sposób dotychczas stosowany.

Sposób przygotowania okrywy włosowej skór futerkowych surowych i wyprawionych do rozjaśniania i barwienia według wynalazku polega na zwilżeniu okrywy włosowej roztworem o temperaturze 5–50°C i pH 3–11, zawierającym mocznik w ilości 3–500 g/l oraz reduktor pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 1–100 g/l jak np. pirosiarczyn sodowy, siarczyn lub kwaśny siarczyn sodowy, merkaptoetanol, kwas tioglikolowy, po czym po odleżeniu skór przez okres od 30 minut do 24 godzin, okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 5–50°C i pH 2–12, zawierającym sole metali, takie jak octan cynku lub miedzi, lub kadmu lub związki organiczne, takie jak aldehyd glutarowy lub bezwodnik kwasu maleinowego w ilości 1–200 g/l, po czym po odleżeniu przez okres od 30 minut do 24 go-

dzin skóry poddaje się rozjaśnianiu lub barwieniu w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

Sposób według wynalazku polega na zwilżeniu okrywy włosowej skór futerkowych surowych lub wyprawionych roztworem mocznika i reduktora podczas którego ulega osłabieniu struktura wewnętrzna włókien keratynowych. Osłabienie struktury wewnętrznej włókien keratynowych spowodowane jest zredukowaniem wiązań dwusiarczkowych cystyny do reszt cysteiny oraz w wyniku zmniejszenia ilości wiązań wodorowych i jonowych oraz rozerwania wiązań występujących między pigmentem i grupami reaktywnymi keratyny. Po następnym zwilżeniu okrywy włosowej roztworem soli metali lub związków organicznych, między spiralami i proto-fibrylami włókien keratynowych zostają wytworzone wiązania kowalencyjne typu:



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

W wyniku wytworzenia się tego typu wiązań, które odporne są na działanie roztworów wody utlenionej i reduktorów, wzrasta wytrzymałość włosów na rozciąganie w stanie prostym i w pętli oraz zmniejsza się ich łamliwość i ścieralność.

Przykład I. Okrywę włosową surowych skór nutrii zwilża się roztworem o temperaturze 50°C i pH 11, zawierającym mocznik w ilości 500 g/l i pirosiarczyn sodowy w ilości 1 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 24 godzin okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 50°C i pH 2, zawierającym octan cynku w ilości 200 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 24 godzin, rozmacza się je 4 godziny w kąpeli zawierającej 60 g/l soli kuchennej i 1 g/l Preteponu G. Skóry wiruje się, po czym się je umartwia, zaprawia roztworem siarczuanu żelazowego, odżelazowuje, rozjaśnia kąpielowo, garbuje i natłuszcza.

Przykład II. Skóry królicze wyprawione rozmacza się przez okres 30 minut w kąpeli o temperaturze 50°C i pH 3,0 zawierającej 10 g/l mocznika i 3 g/l siarczynu sodowego. Po odwirowaniu skóry obraca się przez okres 20 godzin w kąpeli o temperaturze 30°C i pH 3,0, zawierającej 1,0 g/l dwuchromianu potasowego i 0,6 g/l siarczuanu miedziowego. Następnie skóry wiruje się, po czym się je barwi barwnikami utleniającymi, płucze i wykańcza według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Przykład III. Okrywę włosową skór piżmaków zwilża się roztworem o temperaturze 50°C i pH 7,0, zawierającym mocznik w ilości 500 g/l oraz pirofosforan sodowy w ilości 30 g/l. Po odleżeniu skór przez okres 3 godzin, okrywę włosową zwilża się roztworem o temperaturze 50°C i pH 4,0, zawierającym 15 g/l octanu cynku, 20 g/l octanu kadmu oraz 10 g/l formaliny 40%.

Po odleżeniu skór przez okres 20 godzin, umartwia się je, zaprawia i barwi barwnikami utleniającymi w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób przygotowania okrywy włosowej skór futerkowych surowych i wyprawionych do rozjaśniania i barwienia **znamienny tym**, że okrywę włosową skór futerkowych zwilża się roztworem o temperaturze 5—50°C i pH 3—11, zawierającym mocznik w ilości 3—500 g/l

oraz reduktor pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 1—100 g/l, korzystnie pirosiarczyny sodowej, siarczyny lub kwaśny siarczyny sodowy, merkaptanol, kwas tioglikolowy, po czym po odleżeniu skór przez okres od 30 minut do 24 godzin okrywę włosową 5 zwilża się roztworem o temperaturze 5—50°C i pH 2—12, zawierającym sole metali, takie jak octan cynku lub miedzi lub kadmu i/lub związki organiczne, takie jak aldehyd glutarowy lub bezwodnik kwasu maleinowego w ilości 1—200 g/l, po czym po odleżeniu przez 10 okres od 30 minut do 24 godzin skóry poddaje się rozjaśnianiu lub barwieniu w znany sposób.