

Warszawa, 16 stycznia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



DO 6 p 1/00

2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24104.

Kl. 75 c, 5/03.

Freudenberg & Co. G. m. b. H.
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wykańczania i ewentualnie jednocześnie barwienia skóry i obuwia skórzanego.

Zgłoszono 27 sierpnia 1934 r.

Udzielono 6 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 28 sierpnia 1933 r. dla zastrz. 2 i 6; 26 stycznia 1934 r. dla zastrz. 1, 5 i 9;
20 lutego 1934 r. dla zastrz. 3, 4, 7, 8 i 10 (Niemcy).

Do wyrobu obuwia wysokowartościowego stosuje się przeważnie skórę odpowiednio przygotowaną fabrycznie. Przygotowanie takiej skóry wymaga wielu czynności poszczególnych, które wykonywa się po wysuszeniu skóry, jak np. stłaczania, wygładzania, zbijania, prasowania i t. d., które to zabiegi po części niejednokrotnie się powtarza.

Stwierdzono, że przy przeróbce skóry, przygotowanej fabrycznie na obuwie, skóra ta traci mniej lub więcej swój wygląd właściwy, staje się matowa i niejednokrotnie zostaje zbrudzona. W związku z tym jest rzeczą niezbędną nadanie obuwiu gotowemu wyglądu odpowiedniego przez tak zwane wykańczanie (finiszowanie). To ze-

wnętrzne wykańczanie obuwia skutecznia się w ten sposób, że najpierw podlega ono myciu, przy czym część apretury, nadanej skórze przy jej fabrykacji, zostaje usunięta i następnie nakłada się na skórę obuwia preparaty odpowiednie do wykańczania zewnętrznego, które składają się np. z szellaku, wosku i substancji podobnych.

Celem wynalazku niniejszego jest wytwarzanie obuwia gotowego ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej, które odpowiadałoby stawianym obecnie wysokim wymaganiom, zwłaszcza pod względem barwy skóry i połysku. Stwierdzono, że obuwiu wykonane ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej, to jest takie, którego ze wzglę-

du na jego wygląd nie spotyka się w handlu, można przerobić na towar wysokowartościowy, odpowiadający wszelkim wymaganiom handlowym, jeżeli do wykończenia obuwia wykonanego ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej zastosuje się roztwory, najkorzystniej jednak emulsje wodne polimerów nienasyconych związków organicznych, które wskutek wielkości swych cząsteczek pozostają głównie na zewnętrznej warstwie skóry i dzięki temu nie powodują zlepiania się lub stwardnienia warstwy licowej skóry i po wysuszeniu tworzą dobrze przylegające powłoki odporne na działanie wody, ewentualnie w mniejszym lub większym stopniu nieprzepuszczające wody, które w niczem jednak nie zmieniają naturalnej właściwości przepuszczania danej skóry.

Jako substancje nadające się do tego celu wchodzi w grę w pierwszym rzędzie związki wielowinyłowe, np. ester wielowinyłowy; związki wieloakrylowe, np. polimery kwasu akrylowego i jego estrów, lub polimery homologów wspomnianych ciał. W pewnych przypadkach do przeprowadzenia sposobu według wynalazku niniejszego okazało się korzystnym bądź stosowanie polimerów w postaci mieszanych polimerów lub mieszanin polimerów, bądź też kolejne wprowadzanie tych substancji.

Wymienione roztwory lub emulsje mogą ponadto zawierać dodatki polepszające ich właściwości, np. środki zmiękczające, jak trójkrezylofosforan, olej rycynowy; oleje niezmiękczające, jak np. olej terpentynowy; środki zwilżające, jak np. alkohol; koloidy ochronne, jak np. mleko kauczukowe, tragant; błyszczce, jak szellak i białko, ewentualnie kilka takich dodatków łącznie. W niektórych przypadkach okazało się również korzystnym dodawanie olejów schnących.

Według jednej odmiany wykonania wynalazku niniejszego dodaje się do roztworów lub emulsyj barwników pigmentowych

lub barwników rozpuszczalnych lub też barwników obu tych rodzajów. Istnieje przez to możliwość przy wykańczaniu obuwia nadawania mu dowolnej barwy żądanej.

Substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym mogą być stosowane w postaci ich roztworów w powszechnie znanych rozpuszczalnikach organicznych, ewentualnie zawierających ponadto dodatek innych substancji. Jak stwierdzono, można jednak obyć się bez stosowania kosztownych rozpuszczalników organicznych całkowicie lub w przeważającej części i substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym stosować w postaci emulsyj wodnych, które są wolne od rozpuszczalników organicznych lub też ewentualnie zawierają je w ilościach stosunkowo nieznacznych.

Przygotowywanie wodnych emulsyj odpowiednich do wykonywania wynalazku niniejszego, może się odbywać np. w sposób następujący.

Materiały wyjściowe, które są zdolne do tworzenia polimerów o żądanych właściwościach, jak octan winylowy, kwas akrylowy, ester metylowy lub etylowy kwasu akrylowego, ester kwasu metaakrylowego i podobne lub też mieszaniny tych substancji polimeryzuje się według znanych sposobów, np. przez ogrzewanie w obecności ciał przyspieszających polimeryzację. Nie jest rzeczą konieczną doprowadzanie polimeryzacji aż do końca. Można raczej postępować w ten sposób, że proces polimeryzacji przeprowadza się tylko aż do utworzenia mniej lub bardziej lepkich produktów przejściowych i stosuje się te produkty przejściowe do przygotowywania emulsyj wodnych. Do wytwarzania emulsyj wodnych mogą być również stosowane mieszaniny wody z cieczami organicznymi. Można np. dany polimer lub mieszaninę polimerów rozpuścić w rozpuszczalnikach organicznych lub rozcieńczyć je cieczami organicznymi i tak otrzymane produkty przeprowa-

dzić w emulsje wodne. Do emulsyj mogą być dodane podczas ich przygotowywania lub następnie ciała dodatkowe wymienionego powyżej rodzaju. Okazało się jednak bardzo korzystnym poddawanie emulsyj przed ich zastosowaniem naturalnemu lub sztucznie wywołanemu starzeniu się, np. w ten sposób, iż w ewentualnie podwyższonej temperaturze, np. w 40 — 50°C, poddaje się je leżakowaniu w przeciągu kilku godzin. W pewnych przypadkach okazało się korzystnym dodawanie substancji o oddziaływaniu alkalicznym, zwłaszcza amoniaku.

Przy wykonywaniu wynalazku niniejszego można np. postępować w ten sposób, iż skórę w zwykły sposób odkwaszoną, zabarwioną, natłuszczoną, wygładzoną, wysuszoną i w celu zgęszczenia sprasowaną, bez stosowania dalszych zabiegów, a zwłaszcza zbijania, przerabia się na obuwie i nadaje mu przez wykończenie według wynalazku pożądaną wygląd pod względem połysku, barwy i t. d.

Przy wytwarzaniu skóry można przy tym w dowolnym stadium pracy nałożyć na skórę warstwę klejwa roślinnego lub podobnego. Natomiast można zupełnie zaniechać zwykle stosowanego dotychczas nakładania wielokrotnego błyszczu, białka krwi lub białka zwykłego. Można również obyć się bez barwienia skóry i barwienie skuteczniać wyłącznie przez wykańczanie według wynalazku niniejszego lub też można wytwarzać obuwie ze skóry wstępnie podbarwionej i farbować ją ostatecznie dopiero przy wykańczaniu w postaci gotowego obuwia.

Wykańczanie skutecznia się w ten sposób, że wymienione środki nakłada się równomiernie na obuwie np. przez pociąganie pędzlem. Przez następujące po sobie wielokrotne nakładanie warstwami można osiągnąć wyniki szczególne, np. pod względem połysku i barwy obuwia. Poszczególne powłoki mogą zawierać rozmaite polimery;

mogą one zawierać rozmaite barwniki, mogą być też częściowo niezabarwione, a częściowo zabarwione. Przy stosowaniu powłok zawierających barwniki można preparaty wolne od barwników stosować do wytwarzania powłok wierzchnich. Po nałożeniu powłoki, np. z emulsji wodnej, należy dać jej możliwość zaschnięcia np. w ciągu kilku minut, po czym dopiero nakłada się następną powłokę, dając jej kilka minut czasu na wyschnięcie, i w ten sposób postępuje się dalej.

Środki do wykańczania obuwia i skór według wynalazku niniejszego ściśle przylegają do wierzchniej warstwy skóry i nadają traktowanemu nimi obuwiu po wysuszeniu go pożądaną barwę oraz połysk, przy czym skóra nie traci absolutnie na wartości, gdyż nie twardnieje i nie skleja się. Powłoki wytworzone przy użyciu środków wykańczających według wynalazku odznaczają się doskonałą wytrzymałością na działanie wody. Właściwość tę można zresztą specjalnie nadać skórze za pomocą odpowiednich specjalnych substancji dodatkowych.

Wynalazek niniejszy umożliwia wytwarzanie obuwia wysokowartościowego ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej fabrycznie, niebarwionej lub też tylko wstępnie barwionej, przy czym obuwiu takie odpowiada wszelkim wymaganiom, zwłaszcza pod względem miękkości, liczka skóry, elastyczności, połysku i barwy. W ten sposób może być wytwarzane obuwie dowolnej barwy żądanej i nawet dowolnego odcienia danej barwy z równoczesnym nadaniem mu połysku. Przez nakładanie większej liczby farb jednej na drugą można uzyskiwać szczególne efekty barwne. Można pewne części obuwia barwić jedną farbą, a inne części tegoż samego obuwia — innymi farbami i otrzymywać przez to barwne efekty wzorzyste. Znaczną zaletę poza tym stanowi, że obuwie wytworzone ze skóry niebarwionej może być trzy-

mane na składzie i dopiero później bezpośrednio przed sprzedażą ostatecznie zabarwione w dostosowaniu do mody ówczesnej. Wreszcie wynalazek niniejszy nadaje się doskonale do przebarbowywania obuwia nowego lub nawet używanego.

Znane jest wytwarzanie roztworów i emulsyj polimerów w rodzaju omawianego w opisie niniejszym i stosowanie ich do najrozmaitszych celów, między innymi również do skóry. Nowością jest natomiast stosowanie według wynalazku takich roztworów, a zwłaszcza emulsyj jako środków do wykańczania obuwia wykonanego ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej. Za pomocą znanych środków do wykańczania wytworzonych z szellaku, wosku i podobnych substancyj nie można osiągnąć efektów według wynalazku niniejszego. Stosowanie polimerów nienasyconych związków organicznych jako środków do obróbki skóry, np. w garbarniach, nie dawało możliwości wynioskować, że roztwory lub emulsje tych polimerów mogą być stosowane z korzyścią jako środki do wykańczania obuwia. W żadnym razie nie można było przewidzieć, że przez stosowanie środków wymienionych do wykańczania obuwia uda się nadać obuwiu, wykonanemu ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej, żadaną barwę oraz żądany połysk bez uszkodzenia samej skóry obuwia lub spowodowania jakichkolwiek innych skutków ujemnych.

Przykład I. 100 części wagowych zwykłej handlowej emulsji wodnej jakiegokolwiek polimeru pochodnych kwasu akrylowego zadaje się 5-oma częściami wagowymi stężonego roztworu wodnego amoniaku, następnie mieszaninę tę pozostawia się w ciągu trzech dni w temperaturze 50°C w spokoju i następnie miesza się z 40 — 100 częściami wagowymi czarnej apretury pigmentowej używanej zwykle do wyrobu skóry czarnej.

Takim środkiem wykańczającym trak-

tuje się obuwie ze skóry, nieapreturowanej, która nie posiada również zwykle stosowanej apretury końcowej, w taki sposób, że środkiem wykańczającym powleka się skórę obuwia i pozostawia do wyschnięcia. Taką powłokę stosuje się trzykrotnie i ewentualnie stosuje się ponadto powłokę z polimerów kwasu akrylowego nie zawierającą barwnika. Tak traktowane obuwie odznacza się wyjątkową piękną czarną barwą, przy czym warstwa licowa skóry jest miękka i elastyczna. Aby noskowi obuwia nadać połysk lakieru, powleka się go 2 do 3-ch razy emulsją związku poliwinylowego nie zawierającą barwnika lub też roztworem chlorku kauczuku nie zawierającego barwnika lub też zawierającego barwnik, który to roztwór ewentualnie może zawierać dodatek oleju rycynowego.

Przykład II. Obuwie wykonane ze skóry niewykończonej lub tylko częściowo wykończonej fabrycznie myje się w razie potrzeby i traktuje środkiem wykańczającym, który wytwarza się w sposób następujący.

100 części wagowych 25% -owej emulsji wodnej polimerów estrów kwasu akrylowego miesza się ze 100 częściami wagowymi roztworu barwnika, zawierającego 1 do 2% czarnego barwnika anilinowego lub taką ilość sadzy, około 1% amoniaku, 0,5% szellaku, 0,3% oleju tureckiego i ewentualnie nieznaczne ilości ksylenu lub innych rozpuszczalników organicznych, i mieszaninę tę, celowo przed zmieszaniem z emulsją polimerów, poddaje się gotowaniu w ciągu dłuższego czasu.

Obuwie powleka się takim środkiem wykańczającym 2 — 3-krotnie w taki sposób, iż każda powłoka nałożona musi zaschnąć przed nałożeniem powłoki następnej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wykańczania i ewentualnie jednocześnie barwienia skóry i obuwia skózanego, znamieny tym, że znane wodne

emulsje zawierające polimery nienasyconych związków organicznych, np. związki wielowinyłowe lub wieloakryłowe, ewentualnie więcej niż jeden taki związek i ewentualnie wraz z dodatkami, jak środkami zmiękczającymi, olejami niezmiękczającymi, środkami zwilżającymi, koloidami ochronnymi, ewentualnie dodatkami rozmaitego rodzaju, wprowadza się na podłoże skórzane nieprzygotowane lub tylko częściowo przygotowane.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu wykańczania i równoczesnego barwienia skóry i obuwia skózanego stosuje się wodne emulsje zawierające oprócz polimerów barwniki pigmentowe, rozpuszczalne barwniki organiczne lub barwniki obydwóch rodzajów.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że oprócz emulsyj wodnych według zastrz. 1 i 2 lub zamiast nich na podłoże skórzane nieprzygotowane lub na tylko częściowo przygotowane wprowadza się roztwory zawierające polimery nienasyconych związków organicznych, np. związki wielowinyłowe lub wieloakryłowe, ewentualnie więcej niż jeden taki związek, ewentualnie wraz z dodatkami, jak środkami zmiękczającymi, olejami niezmiękczającymi, środkami zwilżającymi, koloidami ochronnymi, ewentualnie dodatkami rozmaitego rodzaju.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienna tym, że oprócz emulsyj wodnych według zastrz. 1 i 2 lub zamiast nich stosuje się roztwory według zastrz. 3, zawierające oprócz polimerów barwniki pigmentowe, rozpuszczalne barwniki organiczne lub barwniki obydwóch rodzajów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że stosuje się wodne emulsje zawierające amoniak lub podobne substancje alkaliczne.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że obuwie wykonane ze skóry niebarwionej lub tylko wstępnie zabarwionej traktuje się zawierającymi barwniki środkami wykańczającymi według zastrz. 2 i 4, najkorzystniej emulsjami wodnymi.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że obuwie wykonane ze skóry niezbijanej traktuje się środkami wykańczającymi według zastrz. 1 — 5.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że w zwykły sposób natłuszczoną, barwioną, wygładzoną, wysuszoną, prasowaną, ewentualnie także niebarwioną skórę zaopatrzoną ewentualnie w warstwę z kleiwa roślinnego lub podobnego, bez dalszego jej wyprawiania, np. takiego, jak traktowanie białkiem jaja kurzego lub krwi, zbijanie i t. d., przerabia się na obuwie, które wykańcza się według zastrz. 1 — 5 i ewentualnie barwi się je.

9. Sposób wykańczania obuwia według zastrz. 1 — 8, znamienny tym, że środki wykańczające nakłada się kilkoma warstwami, przy czym warstwy poszczególne mogą zawierać różne polimery i różne barwniki lub tylko różne barwniki.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że na obuwie nakłada się kolejno środki wykańczające zawierające barwniki i środki nie zawierające barwników.

Freudenberg & Co. G. m. b. H.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.