

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

Egz. SŁUŻBOWY

68 803

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 8m,10/01

Zgłoszono: 14.IX.1970 (P 143 184)

Pierwszeństwo:

MKP D06p 5/00

Opublikowano: 30.VIII.1973

CZYTELNIJA

UKD
Urzędu Patentowego
Polecił: [signature]

Współtwórcy wynalazku: Remigiusz Dzieża, Janusz Bajda

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób barwienia skór futerkowych barwnikami utlenialnymi w roztworach soli metali

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia skór futerkowych wyprawionych i uszlachetnionych barwnikami utlenialnymi w roztworach soli metali.

Dotychczas do barwienia stosowane są różne barwniki utlenialne, które na ogół mają budowę dwuamin aromatycznych, aminofenoli, pochodnych dwufenylenoaminy, bądź są mieszaniną p-fenylenodwuaminy lub innych półproduktów z rezorcyną lub pirokatechiną.

Do najczęściej stosowanych barwników utlenialnych należą: p-fenylenodwuamina (futramina D, p-aminofenol), (futramina P, Ursol P), mieszanina p-fenylenodwuaminy z rezorcyną (Ursole: RH, RHG i NZ) oraz mieszanina p-fenylenodwuaminy z pirokatechiną (Ursol BC).

Dotychczas barwienie skór futerkowych barwnikami utlenialnymi przeprowadza się na ogół po umartwianiu, płukaniu i zaprawianiu skór, a w sporadycznych tylko przypadkach przed barwieniem pomijało się proces zaprawiania.

Obecnie przed barwieniem barwnikami utlenialnymi skóry futerkowe poddaje się zaprawianiu w kąpeli zawierającej dwuchromian potasowy lub sodowy, bądź inne sole metali, jak na przykład siarczan żelazawy, miedziowy, chromowy i glinowy w ilości 0,4–12,0 g/l. Uzyskane w ten sposób wybarwienia odznaczają się wyraźnie korzystniejszą jakością niż skóry barwione z pominięciem procesu zaprawiania.

Znane są następujące metody barwienia skór futerkowych barwnikami utlenialnymi: metoda klasyczna, metoda bezpośrednia, metoda barwienia skór surowych.

Metoda klasyczna oparta jest na umartwianiu, zaprawianiu i barwieniu skór wyprawionych. Umartwianie przeprowa-

2

dza się w kąpeli o temperaturze około 30°C, zawierającej sodę i wodę amoniakalną oraz ewentualnie środki powierzchniowoczyste i środki ochronne dla okrywy włosowej. Następnie skóry płucze się i wiruje, po czym poddaje się zaprawianiu. Proces ten przeprowadza się przez okres 2–24 godzin w kąpielach o temperaturze 20–35°C i pH 4,0–6,5, zawierających poprzednio wymienione sole metali. Do kąpeli tej dodaje się nieraz: sól kuchenną w ilości 10–40 g/l oraz kwas pochodzenia nieorganicznego lub organicznego w ilości 0,3–2,0 g/l. Po zaprawieniu skóry wiruje się, po czym barwi. Barwienie barwnikami utlenialnymi przeprowadza się na ogół przez okres 2–6 godzin w kąpeli zawierającej mieszaninę barwników utlenialnych w ilości 0,5–15 g/l o początkowej temperaturze około 32°C i pH około 8,0.

Po upływie od 20 minut do 4 godzin wartość pH kąpeli barwiącej ulega obniżeniu do około 5,0–6,5. Mieszanina barwników utlenialnych zawiera na przykład p-fenylenodwuaminę, p-aminofenol, mieszaninę p-fenylenodwuaminy z rezorcyną lub pirokatechiną.

Do kąpeli barwiącej przed zarzuceniem skór lub po 15–20 min., po ich zarzuceniu dodaje się roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych w ilości równej lub nieznacznie większej niż masa barwników utlenialnych użytych do barwienia. Po barwieniu skóry dokładnie się płucze, po czym wykończa według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Metoda bezpośrednia polega na tym, że rozmoczone surowe skóry futerkowe pierze się i pikluje, po czym się je zaprawia poprzednio wymienionymi solami metali w kąpeli gar-

bującej, zawierającej zasadowe sole chromu trójtlenowego. Następnie skóry barwi się barwnikami utleniającymi w kąpeli o pH około 8,0 według zasad podanych w metodzie klasycznej.

Barwienie skór futerkowych surowych polega na rozmoczeniu, miżdrowaniu, praniu, płukaniu, czesaniu i umartwianiu skór, po czym zaprawia się je przez noc w kąpeli o temperaturze 30°C i pH 6,0, zawierającej dwuchromian potasowy w ilości około 2,0 g/l, po czym skóry barwi się barwnikami utleniającymi w kąpeli o pH 8,0. Następnie skóry płucze się, garbuje w kąpeli piklującej, natłuszcza i wykończa w sposób stosowany w zakładach futrzarskich. Stosując wymienione metody barwienia uzyskuje się skóry futerkowe o mniejszej wytrzymałości na rozciąganie dermy i włosów w stanie prostym i w pętli, natomiast o większej ścieralności okrywy włosowej niż wynosiły wartości tych wskaźników w skórkach niebarwionych.

Sposób barwienia według wynalazku z wstępnym zaprawianiem skór futerkowych przez okres 3–24 godzin w kąpeli o temperaturze 20–60°C i pH 2,5–6,5 zawierającej sole metali w ilości 0,2–1,5 g/l, jak na przykład siarczan żelazawy, siarczan miedziowy, siarczan glinowy lub chromowy, bądź ich mieszaninę, oraz z następnym barwieniem zaprawionych skór barwnikami utleniającymi, takimi jak na przykład p-fenylenodwuaminę, p-aminofenolem, mieszaniną p-fenylenodwuaminy z pirokatechiną lub z rezorcyną w ilości 0,5–15,0 g/l, w obecności środków utleniających, polega na tym, że barwniki utleniające oraz roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych, w ilości 40–60% wagowych w stosunku do ilości użytych barwników, dodaje się bezpośrednio do kąpeli zaprawiającej przy wartości pH 2,5–6,5. Po upływie 1–3 godzin barwienia podnosi się wartość pH kąpeli do znanego zakresu pH 6,5–8,5 i dodaje się w znany sposób roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych, w ilości 50–70% wagowych w stosunku do użytych barwników utleniających, a następnie skóry barwi się, płucze i wykończa w znany sposób.

Sposób barwienia skór futerkowych według wynalazku umożliwia stosowanie do zaprawiania o 30–40% mniejszej ilości siarczanu żelazawego, siarczanu miedziowego, siarczanu glinowego lub chromowego, bądź ich mieszaniny, ponieważ przeprowadzając barwienie w kąpeli zaprawiającej do minimum eliminuje się możliwość wypłukiwania ze skór futerkowych soli zaprawiających. Przeprowadzając barwienie przez pierwszy okres czasu w kąpeli o pH 2,5–4,5 zmniejsza się niebezpieczeństwo strącenia się w skórkach futerkowych i w kąpeli trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali, jak na przykład wodorotlenku żelazawego i żelazowego, wodorotlenków chromu i glinu. W ten sposób zostają wytworzone optymalne warunki do powstawania w skórkach futerkowych oraz w kąpeli zaprawiająco-barwiącej barwników o budowie zbliżonej do barwników metalokompleksowych oraz kompleksów, w których skład wchodzi jony metalu, grupy reaktywne keratyny oraz produkty powstające w wyniku utlenienia i kondensacji barwników utleniających. Wytworzenie się tego typu barwników w poszczególnych warstwach włosów ościstych i puchowych wpływa na pogłębienie barwy oraz na zwiększenie odporności wybarwienia na działanie światła oraz na tarcie na sucho i na mokro. Po upływie 1–3 godzin barwienia skóry w kąpeli zaprawiająco-barwiącej o pH 2,5–4,5, większość soli metali wchodzi w skład kompleksów odpowiednich barwników. Po podniesieniu pH kąpeli z 2,5–4,5 do 6,5–8,5 i dodaniu do niej roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych, tylko nieznaczna ilość soli metali zostaje strącona w postaci trudno rozpusz-

czalnych wodorotlenków, natomiast ulega utlenieniu pozostała ilość barwników utleniających, przy czym zmienia się na ogół barwa okrywy włosowej skór futerkowych.

Sposób barwienia skór futerkowych, wyprawionych i uszlachetnionych barwnikami utleniającymi w roztworach soli metali według wynalazku umożliwia zmniejszenie zużycia barwników utleniających o 20–30% oraz zmniejszenie wód ściekowych o około 40%, ułatwia oczyszczanie wód ściekowych oraz wpływa na podwyższenie intensywności wybarwienia i zwiększenie ich odporności na działanie światła i na tarcie na sucho i na mokro oraz zmniejszenie stopnia uszkodzenia włókien keratynowych i kolagenowych, w porównaniu ze skórkami barwionymi w sposób konwencjonalny.

Sposób barwienia skór futerkowych według wynalazku przedstawiony jest w następujących przykładach:

Przykład I. Skóry królicze wyprawione, umartwione, płukane i zobojętnione w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim, zaprawia się przez okres 3 godzin w kąpeli o temperaturze 20°C i pH 2,5 zawierającej 0,2 g/l siarczanu żelazawego, po czym do kąpeli dodaje się p-fenylenodwuaminę i p-aminofenol w ilości 0,5 g/l oraz 0,2 g/l nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych. Po upływie 1 godziny pH kąpeli zaprawiająco-barwiącej podnosi się roztworem wody amoniakalnej do 8,5, po czym dodaje się do kąpeli roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych w ilości 0,35 g/l. Skóry barwi się przez okres 20 godzin, po czym się je wiruje, płucze i wykończa według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Przykład II. Skóry owcze uszlachetnione metodą polofiksowania, umartwia się, płucze i zobojętnia w sposób powszechnie stosowany w przemyśle futrzarskim. Następnie skóry zaprawia się przez okres 24 godzin w kąpeli o temperaturze 60°C i pH 4,5, zawierającej 1,5 g/l siarczanu miedziowego, po czym do kąpeli zaprawiająco-barwiącej dodaje się 9 g/l p-fenylenodwuaminy, 1 g/l p-aminofenolu, 5 g/l pirokatechiny i 6 g/l nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych. Skórę barwi się przez okres 8 godzin, po czym roztworem wody amoniakalnej podnosi się pH kąpeli do 6,5, a następnie dodaje się do niej 5,0 g/l roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych. Skóry barwi się przez okres 6 godzin, po czym wiruje się, płucze i wykończa według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Przykład III. Skóry nuttii wyprawione, umartwione, płukane i zobojętnione w sposób konwencjonalny, zaprawia się przez okres 20 godzin w kąpeli o temperaturze 25°C i pH 4,5, zawierającej 0,5 g/l siarczanu żelazawego, 0,2 g/l siarczanu chromowego i 0,3 g/l siarczanu glinowego. Następnie do kąpeli dodaje się 1,8 g/l mieszaniny p-fenylenodwuaminy, p-aminofenolu i pirokatechiny oraz 1,26 g/l roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych. Po 3 godzinach barwienia podnosi się pH kąpeli do 8,5, po czym do kąpeli dodaje się 0,72 g/l roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych. Skóry barwi się przez okres 2 godzin po czym się je płucze i wykończa według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób barwienia skór futerkowych barwnikami utleniającymi w roztworach soli metali, polegający na wstępnym zaprawianiu skór futerkowych przez okres 3–24 godzin w kąpeli o temperaturze 20–60°C i pH 2,5–6,5, zawierającej sole metali w ilości 0,2–1,5 g/l, zwłaszcza siarczan żelazawy, siarczan miedziowy, siarczan glinowy lub chromowy, bądź ich mieszaninę, oraz na następnym barwieniu zaprawio-

nych skór barwnikami utlenialnymi, takimi jak p-fenylenodwuamina, p-aminofenolem, mieszaniną p-fenylenodwuaminy z pirokatechiną lub z rezorcyną w ilości 0,5–15,0 g/l, w obecności środków utleniających, znamienny tym, że barwniki utlenialne oraz roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych w ilości 40–60% wagowych w stosunku do ilości użytych barwników, dodaje się bezpośrednio do

kąpieli zaprawiającej przy wartości pH 2,5–6,5, po czym po upływie 1–3 godzin barwienia podnosi się wartość pH kąpie-
li do znanego zakresu pH 6,5–8,5 i dodaje się w znany sposób roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu 30% wagowych, w ilości 50–70% wagowych w stosunku do ilości użytych barwników utlenialnych, a następnie skóry barwi się, płucze i wykończy w znany sposób.