



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.VIII.1965 (P 110 606)

Pierwszeństwo: 09.XI.1964 Niemiecka
Republika
Demokra-
tyczna

Opublikowano: 10.VI.1970

Kl. 22g, 5/01

MKP C 09 d 3/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Friedrich Wolf, inż. Joachim Benn

Właściciel patentu: Vereinigung Volkseigener Betriebe Lacke und Far-
ben, Berlin-Heinersdorf (Niemiecka Republika De-
mokratyczna)

Sposób wytwarzania środków wiążących do wodnych farb licowych do skóry

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania środ-
ków wiążących do wodnych farb licowych do
skóry zawierających białko.

Dla barwnego wykończenia skóry, szczególnie
wierzchniej skóry obuwia stosuje się wodne li-
cowe farby do skóry zawierające jako środek
wiązący koloidalnie rozproszone białko w śro-
dowisku wodno-alkalicznym, zwłaszcza kazeinę
oraz jako barwniki — rozdrobnione pigmenty. Do
tych farb w postaci past dodaje się zmiękczacze
różnego rodzaju, jak na przykład sulfonowane ole-
je roślinne i zwierzęce, polialkohole i podobne
związki, dyspersje woskowe, zmydlone lub czę-
ściowo zmydlone żywice i małe ilości innych sub-
stancji w celu nadania farbom specyficznej wła-
ściwości. Tymi właściwościami są przede wszyst-
kim: podatność na dyspergowanie w nich pigmen-
tów, zdolność tworzenia elastycznej powłoki kry-
jącej, zdolność do nabliyszczania tej powłoki.

Te środki wiążące mają tę wadę, że dodawane
zmiękczacze wywołują tylko „zewnątrzne” zmięk-
czenie a nie wiążą się trwale z substancją pod-
stawową. Po długim okresie składowania, czy
też użytkowania zmiękczacze wydziela się ze środ-
ka wiążącego i wchłaniany jest przez skórę. Po-
woduje to pękanie warstwy kryjącej i może w
końcu prowadzić do odpryskiwania barwnego po-
krycia. Z tego powodu przy wykańczaniu skóry
przed naniesieniem barwy przeprowadza się grun-
towanie skóry za pomocą polimerów, co utrudnia
wydzielanie się zmiękczacza.

2

Kazeinowe środki wiążące stosuje się prawie
wyłącznie w mieszaninie z dyspersją polimerów.
Wywołują one jednak tylko „zewnątrzne” zmięk-
czenie skóry i nie zapobiegają pękaniu warstwy
kryjącej. W związku z tym coraz częściej całko-
wicie usuwa się kazeinę z wykańczania skóry.
Jest to niekorzystne, ponieważ powłoki kazeino-
we w przeciwieństwie do powłok z polimerów
charakteryzują się wyjątkowo wysoką prze-
puszczalnością powietrza i pary wodnej.

Celem wynalazku jest opracowanie środka wią-
żącego w oparciu o kazeinę, który stosowany ja-
ko dodatek do farb licowych do skóry zapobie-
gałby wydzielaniu się zmiękczacza i zmniejszał
pękanie warstwy kryjącej.

Stwierdzono, że można uzyskać trwale zmięk-
czanie kazeiny jeśli polimeryzować odpowiednie
zdolne do polimeryzacji związki w kazeinowym
środku wiążącym. Szczepione na kazeinie łańcuchy
polimerów wywołują jej „wewnętrzne” zmiękcze-
nie, przez co usunięte jest niebezpieczeństwo wy-
dzielania się zmiękczacza na skutek jego chemicz-
nego związania z kazeiną. Jako monomery do tej
polimeryzacji stosuje się kwas akrylowy i jego
pochodne (estry, nitryle itd.), zwłaszcza akrylan
etylowy. Estry kwasu metakrylowego i styren
mniej nadają się do tych celów.

Według wynalazku wytwarza się środek wią-
żący do wodnych farb licowych do skóry, zawiera-
jący białko w następujący sposób.

Amoniakalny kazeinowy środek wiążący, wy-

twarzany znanym sposobem szczepi się monomerami takimi jak kwas akrylowy lub jego pochodne, jak ester, nityl i tym podobne, w podwyższonej temperaturze, przy zastosowaniu katalizatorów polimeryzacji. Korzystne jest wprowadzenie do kazeinowego środka wiążącego naj-
 5 pierw katalizatora polimeryzacji w ilości 0,1 mola na 1 kg kazeiny, a bezpośrednio potem monomerów w kilku porcjach. Dodawanie monomerów reguluje się w zależności od ustalającej się
 10 temperatury reakcji.

Po zakończeniu dodawania monomerów utrzymuje się przez dłuższy czas temperaturę reakcji w celu zapewnienia całkowitej polimeryzacji. Po
 15 zakończeniu polimeryzacji ewentualnie dodaje się środek konserwujący. Przy większej ilości polimerów w środku wiążącym można zaniechać dodawania środka konserwującego. Przed rozpoczęciem polimeryzacji należy uwolnić monomer od
 20 stabilizatora w celu uniknięcia zabarwienia środka wiążącego i uzyskania możliwie wysokiego stopnia polimeryzacji.

W przypadku stosowania do szczepienia kazeiny estrów kwasu akrylowego, np. akrylanu etylowego, zaszczerpiony na kazeinie polimer przeestryfikowuje się dodatkowo wielowodorotlenowymi
 25 alkoholami, ewentualnie w obecności katalizatora, najkorzystniej w podwyższonej temperaturze, nie wyższej niż 90°C. W wyniku tego uzyskuje się powłoki o większej elastyczności.

Bezpośrednie szczepienie kazeiny estrami wielowodorotlenowych alkoholi jest niecelowe, ponieważ zarówno wytwarzanie jak i pobudzenie
 tego rodzaju estrów do polimeryzacji jest trudne.

W celu otrzymania farb licowych środki wiążące homogenizuje się w znany sposób z pigmentami i innymi dodatkami. Można stosować je
 35 także jako środki wiążące bezpigmentowe.

Zaletą środka wiążącego wytworzonego według wynalazku, w porównaniu z dotychczas stosowanymi środkami jest trwałe związanie zmiękczacza. Dla osiągnięcia jednakowych mechanicznych
 40 właściwości należałoby domieszać do dotychczas stosowanego środka wiążącego 2 do 2 i 1/2-krotnie większą ilość polimeru w stanie dyspersji w porównaniu z ilością niezbędną do zmiękczenia
 45 przez szczepienie monomerów. Poza tym przy większej zawartości polimeru w środku wiążącym można zaniechać dodawania środka konserwującego. Dodatek „zewnętrznego” zmiękczacza
 50 nie jest konieczny.

Przykład I. Do roztworu o temperaturze 40°C składającego się z 1 części wagowej mocznika i 56 części wagowych wody podczas miesza-
 55 nia wprowadza się 15 części wagowych kazeiny i dalej ogrzewa się mieszając. Po osiągnięciu temperatury 60°C dodaje się 9,3 części wagowych stężonego amoniaku i miesza 1 godzinę w tej temperaturze. Następnie ogrzewa się mieszaninę do
 60 75°C i dodaje się 0,43 części wagowej nadsiarczuanu amonowego i w ciągu 5 minut dodaje się 15 części wagowych akrylanu etylowego. Monomer ten uwalnia się od stabilizatora bezpośrednio przed dodaniem przez wytrząsanie z 5%-owym lu-
 65 giem sodowym (zawierającym 20% NaCl). Następnie

miesza się w temperaturze 75°C przez 2 godziny, po czym polimeryzacja jest zakończona. Środek wiążący ma wysoką lepkość i tworzy elastyczną
 5 powłokę. Dodatek środka konserwującego nie jest konieczny.

Przykład II. Do roztworu o temperaturze 40°C składającego się z 1 części wagowej mocznika i 78 części wagowych wody podczas miesza-
 10 nia dodaje się 10 części wagowych kazeiny i miesza ogrzewając do 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury podczas mieszania wprowadza się 6,8 części wagowych stężonego amoniaku i następnie ogrzewa w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny.
 15 Po tym dodaje się 0,35 części wagowej nadsiarczuanu potasowego i następnie w ciągu 5 minut dodaje się 5 części wagowych akrylanu etylowego (uwolnionego od stabilizatora). W celu zakończenia polimeryzacji miesza się jeszcze 2 go-
 20 dziny w temperaturze 60°C. Na 15 minut przed końcem polimeryzacji dodaje się 0,5 części wagowej p-chloro-m-krezolu. Na zakończenie ogrzewa się do 80°C dodając 1,6 części wagowych 1,3 —
 25 butanodiolu i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C. Otrzymuje się środek wiążący w postaci ciekłej.

Przykład III. Do roztworu o temperaturze 40°C składającego się z 1 części wagowej mocznika i 78 części wagowych wody wprowadza się
 30 podczas mieszania 12,5 części wagowych kazeiny i mieszając ogrzewa do temperatury 60°C. Po osiągnięciu tej temperatury dodaje się 8,8 części wagowych stężonego amoniaku i dalej ogrzewa w ciągu 1 godziny w tej temperaturze. Następnie
 35 dodaje się 0,36 części wagowej nadsiarczuanu amonowego i bezpośrednio na zakończenie dodaje się 5 części wagowych akrylanu etylowego (uwolnionego od stabilizatora). Dalej miesza się
 40 2 godziny w temperaturze 60°C do zakończenia polimeryzacji. Na 15 minut przed końcem polimeryzacji dodaje się 0,5 części wagowych p-chloro-m-krezolu. Ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do temperatury 80°C, dodaje się 5 części wago-
 45 wych heksantriolu oraz 1 część wagową wymienniacza anionowego typu OH (Wofatit L 150) i jeszcze miesza 1 godzinę w temperaturze 80°C. Środek wiążący jest płynny i tworzy powłokę
 50 o wyjątkowo dużej elastyczności.

Przykład IV. Wytwarzanie środka wiążącego prowadzi się jak w przykładzie III, jednak
 55 przy estryfikacji z heksantriolem zamiast Wofatit'u L 150 jako katalizator stosuje się 1 część wagową dwuetanoloaminy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania środków wiążących do
 55 wodnych farb licowych do skóry zawierających białko, **znamienny tym**, że kazeinę szczepi się kwasem akrylowym lub jego pochodnymi jak ester, nityl i tym podobne.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
 60 w przypadku szczepienia kazeiny estrami kwasu akrylowego zaszczerpiony na kazeinie polimer dodatkowo przeestryfikowuje się wielowodorotlenowymi alkoholami, ewentualnie w obecności katalizatora najkorzystniej w podwyższonej tempe-
 65 raturze nie wyższej niż 90°C.