



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.XI.1966 (P 117 579)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.VIII.1970

Kl. 8 m, 10/02

MKP D 06 p, 3/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Eugeniusz Białkowski, Zdzisław Świderski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób barwienia okrywy włosowej skór futerkowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia okrywy włosowej skór futerkowych barwnikami anionowymi.

Dotychczas znane jest stosowanie do barwienia okrywy włosowej skór futerkowych półproduktów organicznych będących solami wytworzonymi z dwu- lub wielooksydwiazków szeregu benzenowego i amin aromatycznych lub heterocyklicznych. Barwienie tego typu związkami według opisu patentowego nr 24270 polega na zaprawianiu futer solami chromu, miedzi lub żelaza, a następnie barwieniu powyżej podanymi półproduktami organicznymi w obecności środków utleniających. Proces barwienia według opisu patentowego nr 24270 jest długotrwały, paleta kolorów ograniczona do odcieni szarych, brunatnych i czerni, a użytkowe trwałości wybarwionych futer mierne zwłaszcza na światło i czynniki mokre. Dodatkowym mankamentem tego sposobu barwienia skór futerkowych są trujące właściwości produktów organicznych używanych jako barwniki do utleniania.

Znane jest również stosowanie do barwienia futer barwników kwasowych, lecz uzyskuje się wtedy słabe nasycenie barwy, a stosując mieszanki barwników kwasowych nie osiąga się głębokich czerni i brunatów.

Również znane jest zastosowanie barwników reaktywnych do barwienia włosa skór futerkowych przy użyciu środka pomocniczego — siarczany lau-
rylo-pirydyniowego opisane w opisie patentowym

2

nr 52040, podanym sposobem można uzyskać pełne odcienie przy zastosowaniu pojedynczych barwników reaktywnych, ale nie osiąga się głębokich brunatów i czerni.

5 Celem wynalazku jest otrzymanie intensywnych wybarwień okrywy włosowej skór futerkowych posiadających wysokie trwałości użytkowe zwłaszcza na światło, tarcie i czynniki mokre, w pełnej palecie kolorów.

10 Sposobem według wynalazku stosuje się do barwienia okrywy włosowej skór futerkowych barwniki anionowe takie, jak: kwasowe, metalokompleksowe typu 1:2 oraz reaktywne, indywidualnie lub w mieszaninach między sobą, przy jednoczesnym
15 użyciu jako środka ułatwiającego barwienie rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą. W sposobie według wynalazku jako rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą stosuje się: alkohole alifatyczne o łańcuchu prostym i rozgałęzionym o długości łańcucha węglowego
20 C₄—C₈ jak np. butanol, izobutanol, uwodornione fenole i krezole jak np. cykloheksanol, metylocykloheksanol, uwodornione węglowodory aromatyczne szeregu benzenowego i naftalenowego jak np. tetralina, dekalina, estry kwasów tłuszczowych jedno- i dwukarboksylowych o długości łańcucha
25 węglowego C₁—C₄ z alkoholami szeregu alifatycznego o łańcuchu prostym i rozgałęzionym o długości łańcucha węglowego C₁—C₈ jak np. maślan izobutyli, octan benzylu oraz estry jedno- i wielo-

karboksylowe kwasów aromatycznych szeregu benzenowego z alkoholami szeregu alifatycznego o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym o długości łańcucha węglowego C_1-C_8 jak np. ftalan etylu, ftalan butylu, benzoetan etylu. Wymienione powyżej rozpuszczalniki organiczne stosuje się indywidualnie lub w mieszaninach między sobą.

Sposobem według wynalazku rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą stosuje się w kąpeli zaprawiającej i/lub w kąpeli barwiącej, przy czym stężenie ich wynosi 5—250 g/litr korzystnie 20—80 g/litr, a proces zaprawiania oraz proces barwienia prowadzi się w temperaturze 20—90°C, korzystnie w temperaturze 40—70°C.

Działanie rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą podczas barwienia okrywy włosowej skór futerkowych polega na rozluźnieniu struktury keratyny przez jej czasowe napężnienie i umożliwia penetrację barwnika w głąb barwionego materiału, co wpływa na uzyskanie intensywnego zabarwienia i zapewnia wysokie trwałości użytkowe otrzymanych wybarwień.

Przed przystąpieniem do właściwego barwienia należy skóry futerkowe zwilżyć oraz usunąć z nich nadmiar kwasu i tłuszczu pozostałego z procesu wyprawy.

Barwienie przeprowadza się w urządzeniach przeznaczonych do tego celu w kąpeli farbiarskiej stosowanej w stosunku 10—30 : 1 do wagi suchej skóry futerkowej w temperaturze do 90°C i w czasie 0,5—2 godzin. Barwniki dodaje się do kąpeli barwiącej w ilości 0,2% — 10% wagowych w stosunku do ciężaru suchej skóry futerkowej, w zależności od koloru i odcienia wybarwień. Do kąpeli barwiącej dodaje się także środki powierzchniowo-czynne takie jak: produkt kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu lub siarczan laurylopirydynowy, które ułatwiają zwilżanie skóry futerkowej. Dla utrwalenia wybarwień dodaje się kwas mrówkowy. Po zakończeniu barwienia skóry płucze się w ciepłej, a następnie zimnej wodzie, suszy i poddaje operacjom wykończalniczym.

Barwienie sposobem według wynalazku pozwala na uzyskanie intensywnych wybarwień okrywy włosowej skór futerkowych w pełnej palecie kolorów o wysokich trwałościach użytkowych. Stosując mieszanki barwników osiąga się pożądane kolory ciemne jak: brunatny, szarzenie i czernie. Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest krótki czas barwienia futer oraz mała toksyczność użytych związków.

Poniżej podano przykłady barwienia okrywy włosowej skór futerkowych sposobem według wynalazku.

Podane w przykładach ilości barwników, środków zwilżających i kwasu mrówkowego są wyrażone w % wagowych w stosunku do ciężaru suchej skóry futerkowej użytej do barwienia. Ilości rozpuszczalników organicznych dodawane do kąpeli zaprawiającej lub barwiącej zależne są od objętości tych kąpeli i wyrażone są w g/litr kąpeli zaprawiającej lub barwiącej.

Przykład I. Zwilżoną, zobojętnioną, wypłukaną i odżętą od nadmiaru wilgoci baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpeli barwiącej za-

wierającej: 3% wagowe barwnika kwasowego będącego produktem kondensacji aniliny z kwasem 2-naftolo-6, 8-dwusulfonowym, 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 35 g/litr cykloheksanolu. Skórę barwi się w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny, po czym dodaje się 1,5% wagowych kwasu mrówkowego 80%-go rozcieńczonego wodą w stosunku objętościowym 1 : 10 i barwi w ciągu dalszych 20 minut. Zabarwioną skórę futerkową płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor pomarańczowy.

Przykład II. Przygotowaną jak w przykładzie I króliczą skórę futerkową, wprowadza się do kąpeli zawierającej: 2,7% wagowych barwnika kwasowego będącego produktem kondensacji aniliny z 1-/4'-sulfofenilo/-3-metylo-5-pirazolonem, 1,05% wagowych barwnika kwasowego będącego produktem kondensacji: 2-naftolu z kwasem 1-naftylo-amino-4-sulfonowym i 1,3% wagowych barwnika kwasowego będącego produktem kondensacji cykloheksyloaminy z kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowym i 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 50 g/litr izobutanolu. Barwienie prowadzi się w temperaturze 55°C w ciągu 1,5 godziny, a następnie dodaje się 3% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut. Zabarwione futro płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor brunatny.

Przykład III. Przygotowaną do barwienia baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpeli zawierającej: 0,3% wagowe barwnika kwasowego powstałego z kondensacji 2, 4-dwunitrochlorobenzenu z kwasem 4-aminodwufenyloamino-2-sulfonowym i 1,7% wagowe barwnika kwasowego powstałego z kondensacji 2-naftolu z kwasem sulfanilowym i 5% wagowych barwnika kwasowego powstałego z kondensacji cykloheksyloaminy z kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowym i 4% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 80 g/litr alkoholu n-heksyloвого. Barwi się w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 60°C. Następnie dodaje się 3,5% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut, płucze i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor czarny.

Przykład IV. Przygotowaną jak w przykładzie I baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpeli zawierającej: 3% wagowe barwnika będącego kompleksem kobaltowym 2-naftolu i 2-amino-fenolo-4-sulfonamidu, 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 40 g/litr tetraliny. Skórę barwi się w temperaturze 55°C w ciągu 45 minut i następnie dodaje się 1,5% wagowych kwasu mrówkowego i barwi dalsze 30 minut, płucze i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor wiśniowy.

Przykład V. Przygotowaną do barwienia króliczą skórę futerkową wprowadza się do kąpeli zawierającej: 0,4% wagowe barwnika będącego kompleksem kobaltowym chloroanilidu i 2-amino-fenolo-4-sulfonamidu, 2,3% wagowych barwnika będącego kompleksem chromowym 2-naftolu i 2-aminofenolo-4-sulfonamidu i 1,3% wagowe barwnika będącego kompleksem kobaltowym 5-nitro-2-

-aminofenolu i 2-naftyloamino-4-sulfonamidu oraz 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 40 g/litr cykloheksanolu. Skórę barwi się w temperaturze 55°C w ciągu 45 minut, następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut. Zabarwione futro płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor szary z odcieniem czerwonym.

Przykład VI. Przygotowaną do barwienia skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej: 3% wagowe barwnika reaktywnego będącego produktem kondensacji chlorku cyjanurowego z 3-toluidyną i z kwasem 2-naftyloamino-4, 8-dwusulfonowym, 2% wagowe 50%-go siarczuanu laurylopirydyniowego i 60 g/litr alkoholu 2-etyloheksylowego. Skórę barwi się w ciągu 45 minut w temperaturze 65°C. Następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 20 minut, po czym płucze i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor złocistopomarańczowy.

Przykład VII. Przygotowaną do barwienia króliczą skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej: 1% wagowy barwnika reaktywnego będącego produktem kondensacji chlorku cyjanurowego z 3-toluidyną i kwasem 2-naftyloamino-4, 8-dwusulfonowym, 0,5% wagowych barwnika reaktywnego będącego produktem kondensacji chlorku cyjanurowego z kwasem ortanilowym i z kwasem 1-amino-8-naftolo-3, 6-dwusulfonowym, 1,4% wagowe barwnika reaktywnego będącego produktem kondensacji chlorku cyjanurowego z kwasem 1,3-fenylendwuamino-3-sulfonowego i z kwasem 1-amino-8-naftolo-3, 6-dwusulfonowego oraz 2% wagowe 50%-go siarczuanu laurylopirydyniowego i 35 g/litr metylocykloheksanolu.

Skórę barwi się w ciągu 1,3 godziny w temperaturze 52°C, następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi jeszcze w ciągu 20 minut. Zabarwione futro płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor szary.

Przykład VIII. Przygotowaną do barwienia futerkową skórę baranią wprowadza się do kąpieli zawierającej 40 g/litr cykloheksanolu i 2% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu. Miesza się wolno w ciągu 20 minut w temperaturze 50°C, po czym futro wyjmuje się, a do naczynia z kąpielą dodaje się: 3% wagowe barwnika reaktywnego otrzymanego jako produkt kondensacji chlorku cyjanurowego z: kwasem 4-aminotoluilo-3-sulfonowym i kwasem 1-amino-8-naftolo-3, 6-dwusulfonowym, oraz 2% wagowe 50%-go siarczuanu laurylopirydyniowego. Do tak przygotowanej kąpieli barwiącej wkłada się futro i barwi w ciągu 40 minut w temperaturze 60°C, po czym utrwała się wybarwienie przy pomocy 2% wagowych kwasu mrówkowego. Zabarwione futro płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na żywy czerwony kolor.

Przykład IX. Przygotowaną do barwienia baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej 40 g/litr metylocykloheksanolu i 2% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i miesza w ciągu 20 minut w temperaturze 50°C, po czym futro wyjmuje się i lekko

odżywa. W innym naczyniu przygotowuje się kąpiel zawierającą: 4% wagowe barwnika metalokomplexowego będącego kompleksem chromowym 4-nitro-2-aminofenolu, fenylohydrazo-4-sulfamidu i aldehydu benzoowego oraz 2% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu.

Do tak przygotowanej kąpieli wprowadza się wilgotną skórę futerkową i barwi w temperaturze 65°C w ciągu 40 minut. Następnie dodaje się 2,5% wagowych kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 20 minut. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się futro o zabarwieniu oliwkowym.

Przykład X. Przygotowaną do barwienia baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej 3% wagowe barwnika będącego kompleksem kobaltowym 2-naftolu i 2-amino-fenolo-4-sulfonamidu, 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu i 40 g/litr octanu benzylu. Skórę barwi się w temperaturze 60°C w ciągu 40 minut i następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się futro zabarwione na kolor wiśniowy.

Przykład XI. Przygotowaną do barwienia baranią skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej 3% wagowe barwnika reaktywnego otrzymanego jako produkt kondensacji chlorku cyjanurowego z kwasem 4-aminotoluilo-3-sulfonowym i kwasem 1-amino-8-naftolo-3, 6-dwusulfonowym, 2% wagowe 50%-go siarczuanu laurylopirydyniowego i 50 g/litr benzoesanu etylu i barwi w ciągu 45 minut w temperaturze 60°C. Następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut. Zabarwione futro płucze się i suszy. Zabarwione futro posiada żywo-czerwony kolor.

Przykład XII. Przygotowaną do barwienia króliczą skórę futerkową wprowadza się do kąpieli zawierającej 4% wagowe barwnika metalokomplexowego będącego kompleksem chromowym 4-nitro-2-aminofenolu, fenylohydrazo-4-sulfonamidu i aldehydu benzoowego, 3% wagowe produktu kondensacji nonylofenolu z tlenkiem etylenu, 20 g/l cykloheksanolu, 20 g/l tetraliny i 10 g/l octanu benzylu. Barwi się w ciągu 1 godziny w temperaturze 52°C. Następnie dodaje się 2% wagowe kwasu mrówkowego i barwi w ciągu dalszych 30 minut, po czym futro płucze się i suszy. Otrzymuje się futro zabarwione na kolor oliwkowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia okrywy włosowej skór futerkowych barwnikami kwasowymi, metalokomplexowymi typu 1:2 i reaktywnymi, **znamienny** tym, że skórę futerkową poddaje się barwieniu w obecności rozpuszczalnika organicznego nie mieszającego się z wodą takiego jak alkohol alifatyczny o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 4—8 atomów węgla w łańcuchu węglowym, uwodorniony fenol, uwodorniony krezol, uwodorniony węglowodór aromatyczny szeregu benzenowego lub naftalenowego, ester kwasu tłuszczowego jedno-

i dwukarboksylowego zawierającego 1—6 atomów węgla w łańcuchu węglowym z alkoholem szeregu alifatycznego o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 1—8 atomów węgla w łańcuchu węglowym, ester jedno- i wielokarboksylowy kwasu aromatycznego szeregu benzenowego z alkoholem szeregu alifatycznego o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierającym 1—8 atomów węgla w łańcuchu węglowym, przy czym powyżej wymienione związki stosuje się indywidualnie lub

w mieszaninach między sobą i dodaje się je do kąpieli zaprawiającej i/lub do kąpieli barwiącej.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że rozpuszczalnik organiczny stosuje się w ilości 5—250 g/litr kąpieli, korzystnie 20—80 g/litr kąpieli.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces zaprawiania oraz proces barwienia w obecności rozpuszczalników organicznych nie mieszających się z wodą prowadzi się w temperaturze 20—90°C korzystnie w temperaturze 40—70°C.