



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

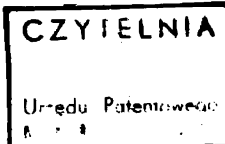
Zgłoszono: 13.05.77 (P. 215756)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.² C14C 9/02



Twórcy wynalazku: Lech Orszulski, Kazimierz Linkiewicz, Rajmund Nowak, Gerard Bekierz, Franciszek Kaleta, Jan Wilk, Józef Morawiec, Stanisław Wilk
Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Barwników „ORGANIKA”, Zgierz (Polska)

Sposób natłuszczania skór garbowania chromowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób natłuszczania skór garbowania chromowego przeznaczonych na wierzchy obuwia, odzież, rękawiczki, wyroby galanteryjne.

Proces natłuszczania skóry stanowi jeden z najważniejszych etapów jej wyprawy, wpływający w sposób istotny na wymagane właściwości produktu finalnego w zależności od jego przeznaczenia. Natłuszczanie skór prowadzi się przy użyciu emulsji tłuszczowych. Pod pojęciem tym rozumiemy nie tylko emulsję tłuszczów naturalnych lecz również produkty ich przekształcania oraz substancje tłuszczowe pochodzenia mineralnego i syntetycznego.

Stosowane do natłuszczania środki składają się z substancji tłuszczowych emulgowanych oraz substancji emulgujących najczęściej o charakterze anionoczynnym. Dzięki takiej budowie środki te emulgują się z wodą dając emulsje o ładunku ujemnym. Do grupy tych środków zalicza się tłuszcze siarczanowane, siarczynowane lub produkty otrzymane na drodze wymieszania substancji tłuszczowych (emulgowanych) oraz emulgatorów o charakterze anionoczynnym często z dodatkiem emulgatorów niejonowych.

Nowoczesne techniki garbowania, suszenia i wykańczania skóry oraz wymagania użytkowników wyrobów ze skór garbowania chromowego stworzyły szereg wymagań w stosunku do technologii natłuszczania. Od procesu natłuszczania wymagane jest duże powinowactwo emulsji do tkanki skór-

2

nej co zapobiega migracji tłuszczów w trakcie suszenia skóry i dalszych operacji wykończalniczych.

Proces natłuszczania winien ułatwić barwienie skóry, zapewniając równość wybarwień oraz odpowiednio wymagane rozłożenie warstwowe środka barwiącego.

Dla uzyskania odpowiednich cech wyrobu gotowego jak: miękkość, pełność, zwartość lica, suchy lub tłusty chwyt, ciągliwość, proces natłuszczania prowadzi się częstokroć w kąpielach dogarbowujących, takich jak kąpiele chromowe, chromowo-glinowe, syntanowe, syntanowo-roślinne i inne, co wymaga od stosowanych emulsji natłuszczających odpowiedniej odporności na wyżej wymienione kąpiele (elektrolity).

Stosowane emulsje natłuszczające oparte o tłuszcze siarczanowane nie wykazują odpowiedniej odporności na elektrolity i muszą być stosowane w świeżej kąpeli, przy czym natłuszczaniu poddawane są skóry odkwaszone, co i tak nie zapewnia równego rozłożenia warstwowego emulsji natłuszczającej, a tym samym prowadzi do sztywności skóry.

Natłuszczanie skóry przeprowadzane przy użyciu emulsji odpornych na elektrolity, opartych o tłuszcze siarczynowane lub mieszanki substancji tłuszczowych i emulgatorów syntetycznych o charakterze anionowym, częstokroć trudno wiążące się ze skórą, prowadzi w rezultacie do otrzymania skór o niekorzystnych cechach jak: suchy chwyt,

biachowatość, pływanie lica i wysoka nasiąkliwość.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu środka natłuszczającego odpornego na kąpiele dogarbowujące chromowe, chromowo-glinowe, syntanowe, syntanowo-roślinne, który to środek można dodawać w kąpiele odkwaszającej, dogarbowującej, barwiącej, płuczącej i/lub w procesie tłuszczenia właściwego. Środek natłuszczający stosuje się w postaci emulsji wodnej zawierającej jako substancje emulgowane: utlenioną parafinę i/lub jej produkty estryfikacji alkoholami wielowodorotlenowymi i/lub ich produkty oksyetylowania, oksypropylowania oraz ewentualny dodatek substancji tłuszczowej pochodzenia mineralnego, syntetycznego, naturalnego, natomiast jako substancję emulgującą: środki powierzchniowo czynne o charakterze anionowym korzystnie: sole siarczanów wyższych alkoholi i/lub sole siarczków oksyetylowanych, oksypropylowanych wyższych alkoholi i/lub alkilofenoli, sole kwasów alkiloarylosulfonowych, alkilosulfonowych i ewentualnie środki powierzchniowo czynne o charakterze niejonowym korzystnie wyższe alkohole, kwasy tłuszczowe, alkilofenole oraz ich produkty addycji z tlenkiem etylenu lub propylenem oraz ewentualny dodatek środków powierzchniowo czynnych o charakterze kationowym korzystnie oksyetylowane i/lub kwaternizowane stearyloaminy, produkt estryfikacji kwasu stearynowego i dwuetanoloaminy. Zawarte w emulsji substancje emulgujące używa się w stosunku do substancji emulgowanych w ilości 97—55:3—45 korzystnie 92—75:8—25.

Ilość stosowanego środka natłuszczającego wynosi 0,5—15% w stosunku do wagi skór struganych. Natłuszczenie skór według wynalazku można prowadzić w obecności innych znanych środków natłuszczających o charakterze anionowym takich jak: siarczynowany tran, olej kopytkowy itp. W zależności od przeznaczenia użytkowania skóry, dodając w procesach natłuszczania według wynalazku środek o większej zawartości substancji tłuszczowej, uzyskuje się skóry o dobrej wodoodporności. Odpowiednio dobrane jakościowo i ilościowo substancje emulgujące — posiadają działanie synergetyczne, i nadają substancjom emulgowanym (tłuszczającym) pożądaną odporność na kąpiele garbarskie, odkwaszające, a ponadto dzięki działaniu egalizującemu korzystne jest prowadzenie procesu natłuszczenia jednocześnie z barwieniem.

Skóry gotowe otrzymane przy stosowaniu natłuszczenia według wynalazku nie posiadają zaplamień i wykwitów tłuszczowych, charakteryzują się wysokimi właściwościami organoleptycznymi takimi jak: miękkość, pulchność, zwartość lica, ciągliwość.

W przedstawionych poniżej przykładach ilustrujących sposób według wynalazku części i procenty oznaczają części i procenty wagowe, a temperaturę podano w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Ostrugane dwoiny bydlęce garbowania chromowego poddaje się powszechnie stosowanym operacjom płukania i odkwaszania, po czym do świeżej kąpiele wodnej dodaje się emulsję wodną przygotowaną następująco: 100 części utlenionej parafiny estryfikowanej glikolem etyleno-

wym, stapia się w temperaturze 60°, a następnie dodaje się 40 części soli sodowej siarczanowanego oksyetylowanego 4 molami tlenku etylenu nonylofenolu w postaci 40% roztworu wodnego. Całość po wymieszaniu rozcieńcza się wodą o temperaturze 50—60° w stosunku 1:2. Stosunek ilościowy użytej substancji czynnej do skór jak 1:12. Dwoiny obraca się w kąpiele natłuszczającej przez 45 minut w temperaturze około 60°, a następnie poddaje dalszym operacjom powszechnie stosowanym w garbarstwie. Dwoiny mogą być wykończone na dowolny asortyment np. skóry podszejkowe, na rękawice ochronne, dwoiny bydlęce ze sztucznym licem i inne.

Przykład II. Ostrugane boki i karki bydlęce garbowania chromowego poddaje się operacji płukania i następnie procesowi jednoczesnego odkwaszania i natłuszczenia wstępnego dodając do kąpiele odkwaszającej 2% środka natłuszczającego w stosunku do wagi skór struganych w postaci 30% emulsji wodnej otrzymanej w następujący sposób: 45 części utlenionej parafiny estryfikowanej glikolem etylenowym stapia się w temperaturze 60° z 45 częściami utlenionej parafiny oraz 210 częściami oleju białego, po czym dodaje się 130 części emulgatora o składzie: 7 części soli sodowej siarczanu alkoholu oleocetylowego, 16 części soli sodowej siarczanu alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 10 części soli sodowej kwasu alkilobenzenosulfonowego, 30 części alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 7 części nonylofenolu oksyetylowanego 8 molami tlenku etylenu i 60 części wody, po wymieszaniu całość rozcieńcza z dwukrotną ilością wody o temperaturze 60°.

Skóry natłuszcza się 15—30 minut, a następnie dodaje środki odkwaszające i obraca przez dalsze 45—60 minut. Następnie skóry poddaje się płukaniu i natłuszczeniu właściwemu w świeżej kąpiele w temperaturze 60° dodając emulsję sporządzoną jak wyżej w ilości 7% substancji czynnej środka natłuszczającego. Skóry obraca się przez 45 minut, a następnie wyjmuje z kąpiele i poddaje wykończeniu według powszechnie stosowanych metod w garbarstwie, w zależności od ich przeznaczenia.

W celu otrzymania skór chromowych o dobrym efekcie bieli, do kąpiele natłuszczającej stosuje się dodatek substancji wybielających takich jak: emulgatory komplekso-twórcze (Roksol ST-1), garbniki syntetyczne wybielające (Rotanina N-70), pigmenty (Biel tytanowa) i inne. Natomiast w przypadku otrzymywania skór kolorowych proces barwienia przeprowadza się w jednej operacji z procesem natłuszczenia właściwego.

Przykład III. Boki i karki bydlęce garbowania chromowego poddaje się operacji dogarbowania chromowego i jednoczesnego natłuszczenia dodając do kąpiele sproszkowany garbnik chromowy, 1,5% środka natłuszczającego (substancji natłuszczającej czynnej w stosunku do wagi skór struganych w postaci 30% emulsji wodnej sporządzonej uprzednio w następujący sposób: 125 części utlenionej parafiny estryfikowanej glikolem etylenowym stapia się w temperaturze 60° z 500 częściami oleju białego i dodaje 280 części emulgatora

zawierającego 20 części soli sodowej siarczanowego alkoholu łojowego, 45 części soli sodowej siarczanu alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 28 części soli sodowej kwasu alkilobenzenosulfonowego, 20 części nonylofenolu oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 95 części alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu i 175 części wody. Całość rozcieńcza się wodą o temperaturze 60°.

Skóry obraca się w kąpeli przez 1 godzinę, a następnie dodaje się węglan sodowy i dalej skóry obraca przez 1,5 godziny, po czym skóry wyjmuje się z kąpeli i pozostawia do odleżenia przez noc. Następnego dnia skóry poddaje się płukaniu i odkwaszaniu, a następnie natłuszczaniu właściwemu w świeżej kąpeli, stosując dodatek do kąpeli 8% substancji czynnej w postaci 30% emulsji wodnej, otrzymanej z uprzednio sporządzonego środka natłuszczającego w następujący sposób: 60 części utlenionej parafiny stapia się w temperaturze 60° z 540 częściami utlenionej parafiny estryfikowanej glikolem etylenowym i 360 częściami oleju białego, 10 części alkoholu rzepakowego i dodaje 240 części emulgatora zawierającego 16,8% części soli sodowej siarczanu alkoholu łojowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 38,4 części soli sodowej siarczanu alkoholu rzepakowego oksyetylowanego 6 molami tlenku etylenu, 24 części soli sodowej kwasu alkilobenzenosulfonowego, 16,8 części nonylofenolu oksyetylowanego 8 molami tlenku etylenu i 140 części wody, całość rozcieńcza się wodą w stosunku 1:2. Proces natłuszczania właściwego prowadzi się w temperaturze 50—60° w czasie 45 minut. Skóry następnie wykańcza się według powszechnie stosowanych metod w garbarstwie.

W celu otrzymania skór wybielonych lub kolorowych, do ostatniej kąpeli natłuszczającej (właściwej) dodaje się substancje wybielające lub proces natłuszczania prowadzi się łącznie z barwieniem jak w przykładzie II. Skóry otrzymane jak opisano w przykładzie III znajdują szczególne zastosowanie na rękawice ochronne lub są przeznaczone na wierzchy obuwia.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III, można uzyskać skóry odzieżowe licowe, stosując w tym celu odpowiednio dobrany półfabrykat np. połówki lub krupony bydlęce o odpowiedniej grubości, skóry cielęce, kozie i inne. Ilość substancji czynnej — natłuszczającej użytej do kąpeli natłuszczającej wstępnej i natłuszczającej właściwej, uzależniona jest od rodzaju półfabrykatu np. dla skór bydlęcych ogólna ilość zastosowanych środków natłuszczających o składzie chemicznym — jakościowym i ilościowym takim jak podano w przykładzie III wynosi 15% w stosunku do wagi skór struganych.

Przykład V. Postępując jak w przykładzie III i stosując skóry bydlęce chromowe o grubości wymaganej dla skór przeznaczonych na wierzchy obuwia, w procesie jednoczesnego dogarbowania chromowego i natłuszczania wstępnego, stosuje się aldehyd glutarowy i środek natłuszczający o składzie jakościowym i ilościowym jak w przykładzie III stosowany w kąpeli dogarbowującej chromowej, w ilości 2% w stosunku do ilości skóry, po czym

skóry pozostawia się do odleżenia, a następnie poddaje odkwaszaniu i dogarbowaniu syntanowo-roślinnemu. Natomiast proces barwienia prowadzi się w jednej kąpeli z natłuszczaniem właściwym, stosując środek natłuszczający o składzie opisanym w drugiej części przykładu III, w ilości do 10% substancji natłuszczającej czynnej w stosunku do wagi skór struganych.

Natomiast w celu otrzymania skór wodoodpornych, utlenioną estryfikowaną parafinę (w środku natłuszczającym) zastępuje się częściowo lub całkowicie utlenioną parafinę.

Zmniejszenie penetracji środka natłuszczającego do wnętrza skóry, a tym samym uzyskanie powierzchniowego natłuszczania skóry, można osiągnąć przez zmniejszenie ilości substancji emulgujących lub przez zastąpienie pewnej ilości środka natłuszczającego tłuszczami siarczanowanymi.

Dla otrzymania skór szczególnie miękkich np. skór „Nappa”, „Softy” itp., można stosować dodatki tłuszczów obojętnych np. tran, olej kostny w ilości 20% w stosunku do ilości użytej substancji czynnej, z ewentualnym dodatkiem środka kationowego np. takiego jak produkt estryfikacji kwasu stearynowego i dwuetanoloaminy, w ilości 0,5% w stosunku do wagi skór.

Przykład VI. Skóry bydlęce, cielęce, świńskie przeznaczone na nubuki i welury poddaje się powszechnie stosowanym operacjom wstępnym, po czym natłuszcza przy zastosowaniu środka natłuszczającego przygotowanego jak w przykładzie II, stosując do 13% substancji natłuszczającej — czynnej w stosunku do wagi skór struganych. Do emulsji natłuszczającej w zależności od właściwości surowca można stosować dodatki środków powierzchniowo czynnych o charakterze anionoczynnym lub niejonowym np. Siarczanol N-2, Roka-fenol N-8. Proces barwienia korzystnie przeprowadza się w takim przypadku jednocześnie z natłuszczaniem, dodając ewentualnie środki egalizujące np. Dyspergator NNO. Skóry poddaje się suszeniu i wykończeniu mechanicznemu ze szlifowaniem łącznie.

W przypadku produkcji powyższych asortymentów metodą dwustopniową (z pośrednim suszeniem) postępuje się w sposób następujący: natłuszczenie prowadzi się jak wyżej bez barwienia, skóry poddaje się suszeniu i szlifowaniu, następnie rozmacza się i barwi z ewentualnym dotłuszczeniem sposobem opisanym w przykładzie II i wówczas ilość środka natłuszczającego w pierwszym tłuszczeniu ulega odpowiedniemu zmniejszeniu. W zależności od wymogów stawianych finalnemu wyrobowi w kąpeli natłuszczającej można stosować środki kationowe, korzystnie oksyetylowane, kwaternizowane alkiloaminy.

Powyżej przedstawiono przykłady ilustrujące sposób natłuszczania skór garbowania chromowego według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób natłuszczania skór garbowania chromowego w procesach wykończenia mokrego przy użyciu emulsji natłuszczających, **znamienny tym**, że natłuszczenie prowadzi się w kąpielach: odkwa-

szającej, dogarbowującej, barwiącej, płuczącej i/lub w procesie natłuszczania właściwego przy użyciu środka natłuszczającego, w postaci emulsji wodnej, w ilości 0,5—15% substancji czynnej — natłuszczającej w stosunku do wagi skór struganych, przy czym środek ten zawiera jako substancje emulgowane: utlenioną parafinę i/lub jej produkty estryfikacji alkoholami wielowodorotlenowymi i/lub ich produkty oksyetylowania, oksypropylowania oraz ewentualny dodatek substancji 10 tłuszczowej pochodzenia mineralnego, syntetycznego, naturalnego, natomiast jako substancje emulgujące zawiera: środki powierzchniowoczynne o charakterze anionowym korzystnie sole siarczanów

wyższych alkoholi i/lub sole siarczanów oksyetylowanych, oksypropylowanych wyższych alkoholi i/lub alkilofenoli, sole kwasów alkilosulfonowych, alkiloarylosulfonowych i ewentualnie środki powierzchniowoczynne o charakterze niejonowym. 5 korzystnie wyższe alkohole, kwasy tłuszczowe, alkilofenole oraz ich produkty addycji z tlenkiem etylenu lub propylenu oraz ewentualny dodatek środków kationowych, korzystnie produkty estryfikacji etanoloamin kwasami tłuszczowymi, oksyetylowane aminy i/lub ich produkty kwaternizacji, przy czym stosunek ilościowy użytych substancji 10 emulgowanych do emulgujących wynosi 97—55 : 3 —45 korzystnie 92—75 : 8—25.