



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 22g,3/66

Zgłoszono: 21.12.1971 (P. 152348)

Pierwszeństwo: _____

MKP C09d 3/66

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1975

Twórca wynalazku: Wiesław Olczyk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Lakier do skóry

1

Przedmiotem wynalazku jest poliuretanowy lakier na skóry o zdolności szybkiego wysychania.

Znane są lakiery na skórę oparte na poliestrach lub poliuretanach, utwardzanych izocyjanianowymi środkami sieciującymi. Lakiery te odznaczają się dużą przyczepnością, silnym połyskiem oraz dużą elastycznością i odpornością na działanie czynników mechanicznych i chemicznych. Wadą lakierów poliuretanowych, jest ich długi okres wysychania, sięgający 8—24 godzin, oraz konieczność nakładania grubej warstwy lakieru na skórę, dla osiągnięcia dostatecznego efektu pokrywania i osiągnięcia dobrego połysku. Stan ten powoduje konieczność utrzymywania skór w pozycji horyzontalnej przez cały czas wysychania. Jest to dla garbarni produkujących skóry kłopotliwe, wymaga stosowania specjalnych ram, na które skóry są napinane przed natryśnięciem lakierem i specjalnych urządzeń w suszarni dla utrzymywania tych ram w położeniu horyzontalnym.

Znane są również lakiery nitrocelulozowe dające efekt szybkiego wysychania powłok. Stosuje się je jako lakiery tzw. końcowe, dla lakierowania skór pokrytych już poprzednio odpowiednią powłoką. Wadą tych lakierów jest konieczność uprzedniego apreturowania skór apreturą z połyskiem, konieczność grubego nakładania tego lakieru na skóry dla osiągnięcia dostatecznego połysku, a efekt odporności na mokre tarcie jest krótkotrwały. Grube nałożenie lakieru nitrocelulozowego osłabia i tak nie-

2

zbyt dużą przyczepność tych powłok do skór, a także powoduje zmniejszenie elastyczności powłok. Lakiery nitrocelulozowe, nawet silnie plastyfikowane nie mają wystarczającej elastyczności, przez co obuwie wykonane ze skór krytych lakierami nitrocelulozowymi po krótkim czasie użytkowania ulega zniszczeniu. Powłoka nitrocelulozowa pęka i łuszczy się. Skóry kryte tymi lakierami utrzymują przez to bardzo krótko odporność na mokre tarcie.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie lakieru, który odznaczałby się szybkim wysychaniem a zarazem miał dużą przyczepność do skóry, dużą elastyczność, wysoki połysk, oraz dużą odporność na działanie czynników mechanicznych i chemicznych. Własności te udało się uzyskać dzięki doborze odpowiednich składników lakieru.

Lakier według wynalazku zawiera jako komponenty związki poliuretanowe, poliestrowe lub mieszaniny tych związków, poliakrylany lub polimetakrylany oraz nitrocelulozę, najkorzystniej w ilości 5 do 60% w stosunku do suchej masy lakieru. Od ilości tej uzależniony jest stopień i szybkość wysychania powłoki. Polimery akrylowe lub metakrylowe działają dodatnio na układ poliuretanowo-nitroceluloza, zwiększając rozlewność i przyczepność powłoki do skóry, przy czym dla osiągnięcia tych efektów wystarczą niewielkie ich dodatki.

Dla krycia skór opisywanymi lakierami nie trzeba stosować specjalnych ram i urządzeń suszących, czas ich wysychania nie przekracza kilkudziesięciu

minut. Poza tym skóry kryte tymi lakierami można suszyć w stanie zawieszonym nie obawiając się spływania lakieru, ani tworzenia się zacieków na skórach. Lakierzy te można stosować jako normalne lakiery na skóry, nadające skórze silny połysk, lub jako apretury ochronne, uodporniające powłokę skór na zadrapania i działanie wilgoci. Można je stosować jako apretury upiększające, pozwalające na konserwowanie obuwia przez zmywanie wodą, bez użycia past konserwujących. Przez odpowiedni dobór komponentów wyjściowych i modyfikację sposobu nakładania, można w lakierach tych regulować połysk, nadawać im matowość, można także regulować w pewnych granicach ich szybkość wysychania.

Lakier według wynalazku jest lakierem typu rozpuszczalnikowego, stosuje się go jako roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak octan etylu, butylu, amylu, cykloheksanon, octan glikolu etylowego, aceton, chlorek etylenu itp. Lakierzy te są utwardzane związkami polizocyjaniowymi, w niektórych przypadkach przy większej ilości dodanej nitrocelulozy można nie dodawać polizocyjaniowych środków utwardzających. Wymienione lakiery można barwić barwnikami rozpuszczalnymi w organicznych rozpuszczalnikach lub pigmentować.

Przykład I. 80 g 45%-owego roztworu w octanie etylu poliuretanu otrzymanego z reakcji 36 g tolilennodwizocyjanienu z 260 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej około 60 i 160 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej około 40, 20 g poliuretanu otrzymanego z 5,6 g tolilennodwizocyjanienu z 2 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, o ciężarze cząsteczkowym około 2000 i liczbie wodorotlenowej około 60 i 78 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym około 2100 i liczbie wodorotlenowej około 40, oraz 20 g poliestru kwasu adypinowego glikolu dwuetylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym około 2200 i liczbie wodorotlenowej około 60, rozpuszcza się w 50 g cykloheksanonu, dodaje 2 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,4 butylenowego i triolu, o ciężarze cząsteczkowym około 1200 i liczbie wodorotlenowej około 170 rozpuszczonego w 20 g octanu etylu oraz 0,3 g produktu polimeryzacji akrylanu butylu, rozpuszczonego w 10 g acetonu.

Do tej mieszaniny dodaje się 15 g nitrocelulozy średniowiskozowej, rozpuszczonej w 15 g octanu etylu, 15 g octanu butylu i 15 g cykloheksanonu.

Do całości dodaje się 55 g produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli tolilennodwizocyjanienu rozpuszczonego w 20 g octanu etylu. Po wymieszaniu całości mieszaniną natryskuje się skóry. Otrzymuje się powłokę wysychającą w ciągu 2 godzin.

Przykład II. 100 g poliuretanu otrzymanego z 5,4 g tolilennodwizocyjanienu oraz z mieszaniny 80 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40 i 20 g poliestru kwasu ady-

pinowego i glikolu dwuetylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2200 i liczbie wodorotlenowej 60, miesza się z 2 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2300 i liczbie wodorotlenowej 50, dodaje się 1 g produktu polimeryzacji 85 części akrylanu butylu 5 części akrylonitrylu i 10 części kwasu maleinowego, rozpuszczonego w 10 g acetonu. Całość rozpuszcza się w 60 g cykloheksanonu 80 g octanu glikolu etylenowego, 60 g octanu butylu i 60 g octanu etylu. Do mieszaniny tej dodaje się 50 g średniowiskozowej nitrocelulozy, rozpuszczonej w 50 g octanu etylu, 50 g cykloheksanonu, 50 g toluenu. Do całości dodaje się 30 g 70% roztworu acetonowego produktu reakcji 3 moli sześciometylenodwizocyjanienu i 1 mola wody. Po wymieszaniu lakierem tym natryskuje się skóry. Otrzymuje się powłokę o wysokim połysku wysychającą w ciągu 3 godzin.

Przykład III. 100 g 45%-owego roztworu w octanie etylu i benzenie (1:1) poliuretanu liniowego otrzymanego z reakcji 8,2 g tolilennodwizocyjanienu oraz mieszaniny 60 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i liczbie wodorotlenowej 60, 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, miesza się z 2 g produktu polimeryzacji metakrylanu butylu rozpuszczonego w 10 g acetonu, dodaje się 1,5 g nigrozyny tłuszczowej rozpuszczonej w 45 g octanu etylu. Całość rozpuszcza się w 50 g cykloheksanonu, 150 g octanu butylu oraz 100 g octanu etylu. Po rozpuszczeniu całości dodaje się 30 g średniowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 60 g octanu etylu.

Do całości dodaje się 40 g 75%-owego roztworu w octanie etylu produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli tolilennodwizocyjanienu. Po dokładniejszym wymieszaniu roztworem tym natryskuje się skóry. Otrzymuje się powłokę o średnim połysku wysychającą w ciągu 2 godzin.

Przykład IV. 30 g poliestru kwasu adypinowego, glikolu butylenowego i triolu, o ciężarze cząsteczkowym 1200 i liczbie wodorotlenowej 170, miesza się z 70 g poliuretanu otrzymanego z 5,4 g tolilennodwizocyjanienu oraz mieszaniny 65 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,2 propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1900 i liczbie wodorotlenowej 55 i 35 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego i triolu o ciężarze cząsteczkowym 2300 i liczbie wodorotlenowej 50. Dodaje się 100 g cykloheksanonu, 100 g octanu butylu i 100 g octanu etylu oraz 0,5 g produktu polimeryzacji akrylanu butylu rozpuszczonego w 15 g octanu etylu. Całość miesza się i dodaje następnie 8 g średniowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 20 g octanu etylu po dokładnym wymieszaniu całości, dodaje się 70 g 75% roztworu w octanie etylu produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli tolilennodwizocyjanienu. Po dokładnym wymieszaniu lakierem tym natryskuje się skóry. Otrzymuje się powłokę o bardzo dużym połysku, wysychającą po 5 godzinach.

Przykład V. 95 g 45%-owego roztworu w octanie etylu i benzenie (1:1) poliuretanu liniowego

otrzymanego z reakcji 8,2 g toliłenodwuiizocyjanianu oraz mieszaniny 60 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2000 i liczbie wodorotlenowej 60 i 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego o ciężarze cząsteczkowym 2100 i liczbie wodorotlenowej 40, miesza się z 5 g produktu blokowej kopolimeryzacji metakсылenu butylu z kwasem metakrylowym rozpuszczonym w 10 g octanu etylu.

Do mieszaniny tej dodaje się 50 g octanu glikolu etylenowego, 100 g octanu butylu i 150 g octanu etylu oraz 100 g średniowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 100 g octanu etylu i 100 g toluenu, do której dodano 5 g rozdrobnionej krzemionki i 5 g sadzy i 2 g nigrozyny tłuszczowej. Roztworem tym natryskuje się skóry gruntowane czarnym podkładem. Otrzymuje się powłokę czarną o średnim połysku, wysychającą po 1/2 godzinie.

Przykład VI. 40 g poliestru kwasu adypinowego i glikolu dwuetylenowego, rozpuszczonego

w 60 g octanu etylu, miesza się z 60 g średniowiskozowej nitrocelulozy rozpuszczonej w 60 g octanu etylu i 60 g octanu butylu, dodaje się 5 g produktu reakcji blokowej kopolimeryzacji metakrylanu butylu z metakrylanem metylu rozpuszczonym w 15 g octanu etylu, dodaje się 100 g cykloheksanonu i 10 g produktu reakcji 1 mola trójmetylopropanu z 3 molami toliłenodwuiizocyjanianu, rozpuszczonego w 4 g octanu etylu. Po dokładnym wymieszaniu i 1/2 godz. odleżeniu lakierem tym natryskuje się skóry. Otrzymuje się powłokę o dużym połysku wysychającą po 5 godzinach.

Zastrzeżenie patentowe

Lakier do skóry, znamienny tym, że jako składnik błonotwórczy zawiera poliuretany, poliestry lub ich mieszaninę, polimery akrylowe lub metakrylowe oraz nitrocelulozę, najkorzystniej w ilości 5—60% w stosunku do suchej masy lakieru.