

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

77946

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.09.1971 (P. 150687)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 12.05.1975

Kl. 8m, 10/02

MKP D06p 3/30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Remigiusz Dzierża, Janusz Bajda, Andrzej Suliga,
Stanisław Pietryka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź (Polska)

Sposób barwienia skór futerkowych barwnikami utlenialnymi

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia skór futerkowych barwnikami utlenialnymi, umożliwiający uzyskanie skór o większej odporności wybarwienia na tarcie na sucho i na mokro oraz o bardziej miękkiej, pulchnej i ciągliwej tkance skórnej.

Dotychczas barwienie skór futerkowych barwnikami utlenialnymi przeprowadza się na ogół po umartwianiu, płukaniu i zaprawianiu, a w sporadycznych tylko przypadkach przed barwieniem zostaje pominięty proces zaprawiania. Po barwieniu skóry płucze się wodą lub w kąpeli zawierającej środki piorące oraz ewentualnie sól kuchenną.

Przeprowadzając barwienie skór futerkowych niezaprawionych barwnikami utlenialnymi otrzymuje się na ogół wybarwienia o małej intensywności barwy, o niedostatecznej odporności wybarwienia na działanie światła i na tarcie na sucho i na mokro.

W pewnym stopniu można polepszyć właściwości skór barwionych z pominięciem procesu zaprawiania przez traktowanie skór barwionych roztworem dwuchromianu potasowego lub innych soli metali, jak np. siarczanu żelazowego, miedziowego lub chromowego. Obecnie przed barwieniem barwnikami utlenialnymi skóry futerkowe poddaje się zaprawianiu w kąpeli zawierającej dwuchromian potasowy lub sodowy, bądź inne sole metali, jak np. siarczan żelazawy, miedziowy, chromowy lub glinowy. Uzyskane w ten sposób wybarwienia skór odznaczają się wyraźnie korzystniejszą jakością niż skóry barwione z pominięciem zaprawiania.

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

Dotychczas barwienie skór futerkowych metodą klasyczną oparte jest na umartwianiu, zaprawianiu i barwieniu skór wyprawionych. Umartwianie przeprowadza się w kąpeli o temperaturze około 50°C, zawierającej sodę i wodę amoniakalną w ilości 1–10 g/l oraz ewentualnie środki powierzchniowoczyste, jak np. Pretepon G w ilości 0,3–6,0 g/l i środki ochronne dla okrywy włosowej, jak np. Olypon A w ilości 0,5–5,0 g/l. Po umartwianiu skóry płucze się i wiruje, po czym poddaje się zobojętnianiu i następnie zaprawianiu. Zaprawianie przeprowadza się przez okres 2–24 godzin w kąpeli o temperaturze 20–35°C i pH 3–6,5 zawierającej dwuchromian sodowy lub potasowy, bądź siarczan żelazawy, miedziowy, chromowy lub glinowy, bądź mieszaninę

tych związków w ilości 0,4–12,0 g/l. Do kąpeli tej dodawane są często: sól kuchenna w ilości 10–40 g/l oraz kwas pochodzenia nieorganicznego lub organicznego, jak np. kwas mrówkowy lub octowy w ilości 0,3–2,0 g/l. Po zaprawianiu skóry wiruje się, bądź płucze i wiruje. Do barwienia stosowanych jest ponad 70 różnych barwników utleniających, które mają na ogół budowę dwuamin aromatycznych rzędu benzenowego, aminofenoli, pochodnych dwufenyloaminy, bądź są mieszaniną p-fenylenodwuaminy lub innych barwników utleniających z rezorcyną lub pirokatechiną.

Do najczęściej stosowanych barwników utleniających należą p-fenylenodwuamina (Futramina D, Ursol D)-p-aminofenol (Futramina P, Ursol P), mieszanina p-fenylenodwuaminy z rezorcyną (Ursole RH, RHG, NZ) oraz mieszanina p-fenylenodwuaminy z pirokatechiną (Ursol BC). Barwienie barwnikami utleniającymi przeprowadza się na ogół przez okres 2–6 godzin, a w sporadycznych tylko przypadkach przez 20–24 godzin. Barwienie przeprowadza się w kąpeli o temperaturze początkowej około 32°C i pH ca 8,0, zawierającej mieszaninę barwników utleniających, jak np. Futramin: D, DD, P i RHG w ilości 0,5–15 g/l oraz nadtlenek wodoru. Do kąpeli barwiącej dodaje się 30% nadtlenek wodoru w ilości równej lub nieznacznie większej niż masa barwników utleniających, użytych do barwienia, jak np. 1 g H_2O_2 30% na 1 g barwnika lub 11 g H_2O_2 30% na 1 g barwnika utleniającego. Nadtlenek wodoru dodaje się do kąpeli barwiącej przed zarzuceniem skór lub po 10–30 minutach obracania skór w kąpeli barwiącej o pH około 8,0. Po barwieniu skóry dokładnie płucze się wodą lub w kąpeli zawierającej środki piorące, sól kuchenną lub/i aldehyd mrówkowy, po czym się je wykańcza według zasad stosowanych w przemyśle futrzarskim. Metoda bezpośrednia polega na tym, że rozmoczone surowe skóry futerkowe poddaje się praniu i piklowaniu, po czym bądź się je zaprawia roztworem dwuchromianu potasowego lub siarczanu żelazawego lub miedziowego w kąpeli garbującej, zawierającej zasadowe sole chromu trójwartościowego i następnie barwi barwnikami utleniającymi w kąpeli o pH około 8,0, bądź po zaprawianiu roztworem kwasu chromowego, skóry traktuje się zakwaszonym roztworem tiosiarczanu sodowego lub kwaśnego siarczynu sodowego, po czym barwi się je barwnikami utleniającymi i wykańcza według zasad podanych w metodzie klasycznej.

Metoda barwienia skór futerkowych według patentu 39301 polega na tym, że po rozmoczeniu, mizdrowaniu, praniu i płukaniu, czesaniu, umartwianiu i płukaniu skóry zaprawia się 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 wykańcza w sposób stosowany w zakładach futrzarskich.

Przeprowadzając barwienie skór futerkowych surowych barwnikami utleniającymi, po rozmoczeniu, mizdrowaniu, praniu i umartwianiu uzyskuje się skóry mające niską temperaturę skurczu dermy oraz niezabarwione lico. Przeprowadzając garbowanie po barwieniu uzyskuje się skóry o wysokiej temperaturze skurczu, mające jednak lico niezabarwione.

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. Pogorszenie tych właściwości skór futerkowych spowodowane jest przede wszystkim destrukcyjnym działaniem tych właściwości skór futerkowych spowodowane jest przede wszystkim destrukcyjnym działaniem nadtlenu wodoru na włókna keratynowe i kolagenowe. Szczególnie silne uszkodzenie skór futerkowych uzyskuje się przeprowadzając barwienie w kąpielach o pH wyższym niż 7,5. W czasie barwienia skór futerkowych barwnikami utleniającymi, zaprawionych np. siarczanem żelazawym lub miedziowym, zostaje wyługowana do kąpeli znaczna ilość soli zaprawiających. W związku z tym, barwienie rozpoczyna się w kąpeli o pH około 8,0, a kończy się w kąpeli o pH około 6,0, w pierwszym etapie barwienia w kąpeli oraz w skórkach futerkowych zostają strącone trudno rozpuszczalne wodorotlenki metali, jak np. wodorotlenek żelazawy, chromowy lub glinowy.

Konsekwencją tego jest zmniejszenie do minimum możliwości wytworzenia się we włóknach keratynowych barwników metalokomplexowych, połączeń typu keratyna-Me-barwnik oraz nierozpuszczalnych laków barwników. Uzyskane wówczas wybarwienia odznaczają się małą odpornością na działanie światła oraz na tarcie na sucho i na mokro. Strącone na powierzchni okrywy włosowej wodorotlenki metali są również przyczyną otrzymywania wybarwień plamistych. Dotychczas skóry futerkowe barwione barwnikami utleniającymi charakteryzują się stosunkowo małą odpornością na tarcie na sucho i na mokro. Przyczyną tego jest to, że w czasie barwienia okrywa włosowa sorbuje pewną ilość barwników, które nie są związane na drodze chemicznej przez włókna keratynowe. Znajdujące się we włosach niezwiązane barwniki charakteryzują się małym ciężarem cząsteczkowym oraz obecnością grup hydrofilnych, jak np. grup aminowych i wodorotlenkowych. Z powyższych względów barwniki te są stosunkowo łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Celem wynalazku jest zwiększenie odporności wybarwień barwnikami utlenialnymi na tarcie na sucho i na mokro oraz polepszenie miękkości, pulchności i ciągliwości tkanki skórnej.

Sposób barwienia barwnikami utlenialnymi skór futerkowych surowych wyprawionych i uszlachetnionych według wynalazku umożliwia podwyższenie odporności wybarwień na tarcie na sucho i na mokro, łatwiejsze i szybsze usunięcie barwników niezwiązanych z powierzchni okrywy włosowej i dermy, np. w czasie płukania, prania i trocinowania oraz wpływa korzystnie na miękkość, pulchność i ciągliwość dermy skór barwionych.

Sposób barwienia barwnikami utlenialnymi skór futerkowych według wynalazku polega na tym, że po umartwianiu, płukaniu, zubożeniu i zaprawianiu, które przeprowadza się w sposób powszechnie stosowany w przemyśle futrzarskim, do kąpeli barwiącej dodaje się monoaldehydy lub dwualdehydy w ilości 0,1–5,0 g/l, jak np. aldehyd mrówkowy lub aldehyd glutarowy na okres od 10–240 minut przed zakończeniem procesu barwienia. Następnie skóry wykończa się w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

Sposób barwienia barwnikami utlenialnymi skór futerkowych według wynalazku umożliwia zwiększenie odporności wybarwień na tarcie na sucho i na mokro. W wyniku reakcji aldehydów, np. mrówkowego lub glutarowego z wolnymi grupami aminowymi i hydroksylowymi, które występują w produktach utlenienia, kondensacji i polimeryzacji barwników utlenialnych, zwiększa się cząsteczka barwnika, przy jednoczesnym wyeliminowaniu znacznej ilości grup hydrofilnych. W ten sposób przekształcone barwniki są bądź nierozpuszczalne w wodzie, bądź są znacznie trudniej w niej rozpuszczalne niż przed modyfikacją chemiczną.

P r z y k ł a d I. Skóry owcze wyprawione, umartwione, zubożone, zaprawione roztworem dwuchromianu potasu, wirowane, zarzuca się do kąpeli barwiącej o temperaturze początkowej 32°C i pH 8,0 zawierającej 1,8 g/l barwników utlenialnych (mieszanina Futramin: D, NZ, RHG). Po 1 godzinie barwienia do kąpeli dodaje się 1–8 g/l 30% nadtlenu wodoru. Skóry obraca się w kąpeli przez 1 godzinę, po czym dodaje się do niej 0,1 g/l aldehydu mrówkowego. Po następnych 4 godzinach barwienia skóry wyjmuje się z kąpeli, wiruje, płucze, ponownie wiruje i wykończa w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

P r z y k ł a d II. Skóry królicze wyprawione, umartwione, zubożone, zaprawione w kąpeli zawierającej dwuchromian potasu i siarczan miedzi, wirowane zarzuca się do kąpeli barwiącej o temperaturze początkowej 35°C i pH 5,0, zawierającej 3,0 g/l p-fenylenodwuaminy, 1,5 g/l p-aminofenolu i 1,0 g/l pirokatechiny. Po 2 godzinach barwienia do kąpeli dodaje się 5,5 g/l 30% roztworu nadtlenu wodoru, po czym podnosi się pH kąpeli do 8,2. Skóry barwi się w tej kąpeli przez okres 2 godzin. Na 10 minut przed wyjęciem skór z kąpeli barwiącej, dodaje się do niej aldehyd glutarowy w ilości 5,0 g/l. Po barwieniu skóry wiruje się, płucze i wykończa w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób barwienia barwnikami utlenialnymi skór futerkowych surowych wyprawionych i uszlachetnionych, po procesach umartwiania, zubożenia i zaprawiania, znamienny tym, że w okresie od 10–240 minut przed zakończeniem procesu barwienia, do kąpeli barwiącej zawierającej barwniki utlenialne, produkty ich utleniania, kondensacji i polimeryzacji, laki barwników oraz nadtlenek wodoru, dodaje się monoaldehydu lub dwualdehydu, jak np. aldehyd mrówkowy lub aldehyd glutarowy w ilości 0,1–5,0 g/l, po czym skóry barwi się przez okres od 10–240 minut, następnie skóry bawione płucze się w kąpeli przez okres 10–240 minut wiruje i wykończa w sposób stosowany w przemyśle futrzarskim.