

PATENTE DE INVENCION

Le A 6711-Span

275252



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de cuero"

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, ALEMANIA.

Para la preparación de cuero es conocido el empleo de dispersiones acuosas de ésteres de ácido poliacrílico y copolimerizados, por ejemplo de ésteres acrílicos, cloruro vinílico, estírol, butadieno, y otros.

5. Las capas cobertoras a base de estas dispersiones

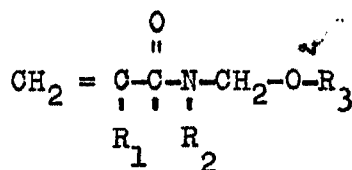


muestran, sin embargo, en la práctica algunas desventajas. Ante todo, los cueros equipados con las dispersiones de polimerizado mencionado no resisten en la ulterior elaboración al zapato todos los esfuerzos usuales.

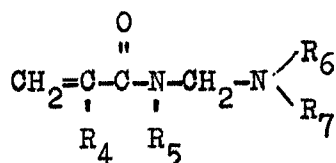
- 5. Especial dificultad se presenta por la sensibilidad de los preparados contra disolventes orgánicos, ante todo acetona y su sensibilidad a los esfuerzos mecánicos a temperaturas más elevadas (solidez al planchado en caliente). Para evitar estas dificultades se estaba
- 10. hasta ahora obligado a emplear las mencionadas dispersiones de polimerizado junto con cantidades tan elevadas de disolventes de caseina alcalinos, que había que soportar una serie de otros defectos, tales como una rotura basta de la superficie del cuero al doblarle
- 15. (granulado innoble) y un comportamiento más desfavorable en la solicitud al doblado continuo (resistencia a la flexión).

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener capas cobertoras con muy buena resistencia a la flexión, formación de granulado fino, buena resistencia a la acetona y solidez al planchado en caliente, si se emplean emulsiones de polimerizados mixtos de compuestos olefínicamente insaturados, cuyos monomeros se componen de 0,5 - 25%, preferentemente 2 - 10% de compuestos metilólicos de la fórmula

25.



y/o compuestos de Mannich de la fórmula



5. En estas fórmulas significan R₁ H, un alquilo o resto arílico con 1-6 átomos de C, R₂ H, un resto alquílico o arílico con 1-6 átomos de C, R₂ H o un resto alquílico con 1-8 átomos de C, R₄ y R₅ H, un resto alquílico o aralquílico o arílico y R₆ y R₇ un resto alquílico con preferentemente 1 - 5 átomos de carbono o un resto cicloalquílico, aralquílico o partes de un anillo heterocíclico.

10. Los compuestos metilólicos, tal y como entran en consideración para los polimerizados mixtos arriba caracterizados, son por ejemplo, los éteres metilolmetílico, metilolbutílico, así como el éter metilolalílico del amida acrílico resp. del amida metacrílico, además el éter metilólmetílico y el éter metilolbutílico y
15. -alílico del amida acrílico- resp. metacrílico-N-metílico.

Como bases de Mannich, que corresponden a la fórmula arriba indicada, sean mencionadas por ejemplo aquellas bases de Mannich de a) formaldehído y b) amida acrílica resp. metacrílico o amida acrílico- resp.
20. metacrílico-N-metílico y c) aminas, tal como por ejemplo amina dimetílica, amina dietílica, amina dibutílica, morfolino o piperidino.

Como monómeros olefinicamente insaturados, que se pueden copolimerizar con los compuestos metilólicos resp. de Mannich indicados, sean mencionados por
25.



ejemplo los siguientes:

- El ácido acrílico y metacrílico, así como sus derivados resp. sus ésteres con mono y dialcoholes con 1-10 átomos de C, nitrilo acrílico y metacrílico, éster del ácido fumárico y maleínico, el semiéster de estos y sus derivados, estírol, estírol -metílico y sus productos de sustitución del núcleo, benzol divinílico, butadieno, isopreno, butadieno dimetílico, cloruro vinílico, cloruro vinilidénico, éster vinílico orgánico y similares. Estos monómeros se pueden polimerizar individualmente o en mezcla entre sí con los compuestos metilólicos o de Mannich. Preferentemente se emplean aquellos polimerizados mixtos que se obtienen de butadieno y estírol y/o nitrilo acrílico o de más de 40% de ésteres del ácido acrílico o metacrílico en combinación con los compuestos metilólicos o de Mannich descritos.
- La obtención de los polimerizados mixtos se puede realizar según el procedimiento usual de la polimerización de emulsión, por ejemplo tal y como se desprende de la patente alemana 1 035 363 (Patente británica 792 874) o el procedimiento de la patente alemana 1 102 404 (Sol. de pat. Brit. 38 609/59).
- Como emulsionadores se pueden emplear tanto los aniónicos y/o catiónicos y/o no ionógenos. Para la graduación y estabilización de los valores pH de las dispersiones se pueden introducir las sales de tope usuales o sus mezclas. Los emulsionadores arriba indicados se pueden emplear también en combinación con coloides protectores, éteres de celulosa y sus derivados,
5.
10.
15.
20.
25.
30.



Los emulsionadores se emplean por lo general en cantidades de 1-10 % referidas al monomero.

- La activización de la polimerización de emulsión se puede realizar en la forma usual con compuestos per
5. orgánicos o inorgánicos, por lo general, sin embargo, se trabaja con los así llamados catalizadores Redox, es decir, compuestos per en combinación con sustancias reductoras, tales como compuestos de azufre de bajo grado de oxidación, hidracina, etc. Como activadores se
10. pueden emplear también materias formadoras de radicales, tal como el ácido azoisobutírico y otros.

- La medida del peso molecular resp. de la longitud de cadena de los polimeros formados se puede influenciar, según métodos conocidos, mediante adición
15. de sustancias reguladoras o mediante la correspondiente variación de la cantidad de activador y de la temperatura.

- Los polimerizados mixtos según la presente invención se pueden, según los tipos de emulsionador que se empleen, obtener con un pH de 3 - 12. Preferente-
20. mente se trabaja, al emplear eter metilólico, en una zona de pH de 3 - 7, con compuestos de Mannich entre 6 - 10. Normalmente se polimeriza a temperaturas entre 25 - 50°C, Pero también se pueden emplear temperaturas inferiores. Se obtienen así dispersiones de polimerizados
25. mixtos que se mantienen estables durante meses.

- Los polimerizados según la presente invención se pueden emplear, según los métodos usuales, para el tratamiento de cuero como dispersión o en solución después de haberse precipitado o separado por congelación
30. en la forma usual y volverlos a disolver en disolventes

275252



orgánicos.

- Los polimerizados según la presente invención se pueden emplear directamente según los métodos usuales para la preparación de cuero como dispersiones, tal y como se obtienen de la polimerización de emulsión. Por otra parte se pueden utilizar también estos polimerizados en solución, después de haberlos precipitado en la forma usual, resp. separado por congelación y volverlos a disolver en disolventes orgánicos. Como disolventes entran en este último caso en consideración especialmente los hidrocarburos orgánicos, tales como benzol, tolueno, xilol, los hidrocarburos clorizados, tal como cloroformo, cloruro metilénico, etileno perclórico, las cetonas tal como cetona metiletílica, los ésteres, tal como acetato etílico etc.

- Como dispersiones acuosas son excelentemente adecuadas para ser empleadas como medio de ligazón principal o parcial, para la así llamada preparación de ligamento acuoso, en el procedimiento de planchado con colorantes de caseina usuales en el mercado y/o dispersiones de pigmentos libres de caseina. La ventaja especial en esta aplicación es que la preparación se puede efectuar en las primeras aplicaciones libres de caseina, resp. pobres en caseina y porque en el así llamado apresto albuminoso, donde hasta ahora se había de ajustar practicamente libre de polimerizado, ahora se pueden introducir grandes cantidades de los polimerizados descritos sin que resulte una insuficiente solidez a la acetona, al planchado en caliente o sensibilidad de aglutinante en la capa de cobertura.



Además de las propiedades ya mencionadas, las capas de cobertura, que contienen las dispersiones de polimerizado mixto mencionadas, muestran una adherencia excelente con la base del cuero sin estar pegajosas en su superficie.

5.

Además, las dispersiones de polimerizado descritas se pueden emplear solas o en mezcla con dispersiones de pigmento y/o colorantes de anilina para la imprimación de los así llamados preparados de coloido.

10.

En esta aplicación mejoran la adhesión y el envejecimiento de toda la capa de cobertura.

En solución orgánica, los polimerizados según la presente invención son adecuados como medio de imprimación para preparados acuosos u orgánicamente disueltos, como adición a colorantes de colodio y lacas claras y como aditivo a las lacas de reacción, por ejemplo, a base de osicianatos y polésteres modificados. En esta aplicación mejoran la solidez contra los efectos de acetona desde el lado de la carne y la adherencia.

15.

A las dispersiones y soluciones según la presente invención se pueden agregar todos los medios auxiliares usuales en la preparación de colores cobertores de cuero, tales como espesadores, reblandecedores, emulsionadores, medios matizadores, dispersiones de poliamida, colorantes, resinas de úrea o melaminformaldehído, etc.

25.

Los polimerizados mixtos según la presente invención están sometidos por lo general, por el carácter ligeramente ácido del cuero, debido a la hidrólisis, a una reticulación siempre que los materiales tratados

30.



- se sometan a temperaturas más elevadas hasta unos 120°C. A los polimerizados mixtos se les puede agregar, además, adicionalmente ácidos, resp. materias formadoras de ácidos, que bajo los efectos del calor efectuen una
5. reticulación, en caso dado adicional, de los polimerizados mixtos y con ello una total insolubilidad del disolvente. Tales ácidos resp. materias formadoras de ácidos pueden ser ácidos libres, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico etc., o sales formadoras de
10. ácidos libres, especialmente las sales amónicas y amínicas, es decir, sus cloruros, fosfatos, etc. Como temperatura para una reticulación adicional de éstas se puede llegar hasta los 120°C y emplear valores pH entre 2 y 5.
15. Los siguientes ejemplos sirven para explicar con más detalle lo arriba indicado.

Ejemplo 1

20. Cuero de vaca para el vestido, totalmente granulado, se imprima con el cepillo con el siguiente preparado cobertor.
- 150 partes de un color cubridor de caseína, usual en el mercado
- 650 partes de agua
- 300 partes de una dispersión de polimerizado preparada según el ejemplo de polimerización 5a, 5b ó 5c.
25. La imprimación se aplica 2 veces, se seca cuidadosamente a 70-80°C y se plancha en la prensa hidráulica a 150 atm. La terminación del cuero para
30. el vestido se efectúa en la forma usual con colores de



colodio y lacas de colodio. El cuero para el vestido resultante se caracteriza por un apresto suave y agradable, excelente adhesión de la capa cobertora y por muy buena solidez al planchado en caliente.

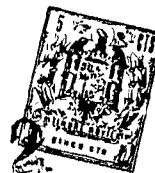
5.

Ejemplo 2

Cuero para guantes, de cabretilla, previamente teñido, se rocía en estado tensado con la pistola de pintar con el siguiente preparado de cobertura, 2-3 veces, igualando:

10. 100 partes de colorante de pigmento usual en el mercado.
10 partes de emulsión al 10% de una cera sintética blanda
50 partes de una emulsión de colodio al 15% usual en el mercado
15. 720 partes de agua
100 partes de una dispersión de polimerizado según el ejemplo de polimerización 5d o 5e
Después de la última aplicación de la flota se
20. endurece en húmedo con una solución de endurecimiento, como sigue:
50 partes de ácido acético glacial, usual en el mercado.
50 partes de solución de cromacetato al 27%
25. 10 partes de emulsión de silicona, usual en el mercado
890 partes de agua
30. y se seca a 50°C durante 1 hora. Se obtiene un cuero para guantes igualmente cubierto con un apresto suave, agradable, de excelente solidez al frote y adherencia.

275252



Ejemplo 3

- Una solución al 2% en tolueno, acetato butílico y ciclohexanon (1:1:1) del polimerizado según el ejemplo 5f se aplica abundantemente con la pistola de pintar
5. cobre boxcalf ulteriormente curtido, raspado 2 veces con papel 280 y 2 veces con papel 400. Después de penetrar la solución y secar el cuero durante 1 hora a 50°C se agregan las aplicaciones usuales de un así llamado preparado ligador según el procedimiento de planchado.
10. El tratamiento resultante se caracteriza por excelente adherencia, resistencia del aglutinante y solidez a los arañazos.

Ejemplo 4

- Un boxcalf ulteriormente curtido, raspado cuatro veces, se equipa con el siguiente preparado de cobertura:
- 200 partes de un color cobertor libre de caseina, usual en el mercado
- 550 partes de agua
20. 250 partes de una dispersión de polimerizado según ejemplo 5g.
- 2 aplicaciones sobre la banda de felpa, planchar hidráulicamente a 90°C y 150 atm, 3 pasadas de rociado sobre una máquina de aplicación doble. A continuación
25. recibe el cuero dos aplicaciones de rociado a máquina con un apresto de caseina-albúmina, que se endurece una vez con la solución de endurecimiento según el ejemplo 2 y se seca a 60°C. Se obtiene un cuero superior con excelente solidez al planchado en caliente y
30. resistencia a la acetona.



Ejemplo 5

a) En un recipiente de polimerización de cristal, provisto de agitador, termómetro, tubo de entrada para el gas y tubo de evacuación, se introduce una solución de 20 partes de sulfonato de sodio alquílico, con 14-16 átomos de C en el grupo alquílico, en 560 cm³ de agua. En esta solución se emulsiona una mezcla de monómeros de 240 partes de éster butílico del ácido acrílico, 120 partes de estireno y 10 partes de éter metilol-metílico del amida del ácido metacrílico. Después de haber aumentado la temperatura de la emulsión a 45° y haber expulsado el aire con nitrógeno, se agrega una solución de 1,2 g de persulfato potásico en 40 cm³ de agua. La polimerización se deja transcurrir a 45-50°C. Después de unas 8 horas ha terminado la polimerización. El latex obtenido tiene una concentración de polimerización del 38%. El valor pH se ajusta a 4 con amoníaco. .

b) En el recipiente de polimerización descrito en a) se vierte una solución de 15 partes de oxidifenil oxietilado con aprox. 14 unidad de óxido de etileno, 20 partes de ácido acrílico y 625 cm³ de agua. En ésta se emulsiona una mezcla de 300 partes de éster butílico del ácido acrílico, 155 partes de estireno y 25 partes de éter metilolmetílico del amida metacrílico. Expulsando el aire con nitrógeno se calienta la emulsión a 45°C y la polimerización se inicia mediante adición de 1,5 g de metabisulfito sódico en 50 cm³ de agua y 1,5 g de persulfato potásico en 50 cm³ de agua. Después de unas 5 horas está



terminada la polimerización. El latex obtenido tiene una concentración del 39,5 %. El valor pH se ajusta con amoniaco a 4-5.

5. c) En el recipiente de polimerización descrito según a) se prepara una emulsión de 15 partes de sulfonato alquílico de sodio, 5 partes de alcohol estearílico oxietilado con aprox. 20 unidades de óxido etilénico, 650 partes de agua, 20 partes de ácido acrílico, 50 partes de éster metílico del ácido acrílico,
10. 30 partes del éter metilol-metílico del amida acrílica y mediante la adición de 1,5 partes de piro sulfito sódico y 1,5 partes de persulfato sódico se polimeriza a 45-50°C. El valor pH se ajusta con amoniaco a aprox. 4. Se obtiene un latex al 38%.

15. d) En el recipiente de polimerización descrito según a) se apolimeriza una emulsión de 20 partes de sulfonato alquílico (véase arriba) y 10 partes de oxidifenil oxietilado con aprox. 15 unidades de óxido etilénico, 2,5 partes del producto de condensación de
20. formaldehido y ácido naftalinsulfónico, 650 partes de agua, 20 partes de ácido acrílico, 300/partes de éster butílico del ácido acrílico, 155 partes de éster metílico del ácido metacrílico, 25 partes del éter metiloletílico del amida metacrílica mediante adición
25. de 1,5 partes de persulfato potásico y 15, partes de piro sulfito sódico, cada uno en 50 partes de agua, a 45-50°C. La latex obtenido al 37 % se ajusta con amoniaco a un pH de 4.

30. e) En el recipiente de polimerización descrito según a) se prepara de 15 partes de sulfonato



- alquílico, 5 partes de alcohol laurílico oxietilado con aproximadamente 15 unidades de óxido de etileno, 650 partes de agua, 20 partes de amida acrílica, 300 partes de éster butílico del ácido acrílico, 150 partes
5. de estírol y 30 partes de la base de Mannich que se obtiene por la condensación de amida metacrílica, formaldehído y morfolina, una emulsión que agregando 1,5 partes de piro-sulfito sódico y 15, partes de persulfato potásico, cada uno en 50 partes de agua, se
10. polimeriza a 45°C. El latex al 37 % obtenido se ajusta con amoniaco a un pH de 6,5.
- f) En el aparato de polimerización descrito según a), que adicionalmente se ha equipado con 4 embudos goteadores, se prepara, en cada uno, 1/5 de las
15. siguientes mezclas resp. soluciones.
- (a) Una solución de 21 partes de sulfonato alquílico de sodio con aproximadamente 14 átomos de C en el resto alquílico, 7 partes de oxidifenil oxietilado,
20. 3,5 partes de producto de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, 2,5 partes de piro-sulfito sódico, 850 partes de agua.
- (b) Una solución de 28 partes de ácido acrílico en 150 partes de agua.
25. (c) Una mezcla de 420 partes de éster butílico del ácido acrílico, 140 partes de estírol, 63 partes de nitrilo acrílico, 49 partes de éter metilolalílico del amida metacrílica; después de
- 30.



preparada la emulsión desplazamiento del aire mediante nitrógeno, calentar a 45°C,

5. (d) Una solución de 2,1 de persulfato potásico en 100 partes de agua. Los restantes 4/5 de las soluciones (a) hasta (d) se vierten en el plazo de 3-4 horas a 45-50°C igualmente desde los embudos goteadores. Después de terminado el goteo termina la polimerización en unas 2 horas. Se obtiene un latex al 37,5%.
10. g) En un autoclave, equipado con agitador y termómetro, de acero inoxidable se vierte una solución
15. de 90 partes de sulfato alquílico de sodio con unos 14 átomos de C, 30 partes de alcohol laurílico oxietilado con unas 15 unidades de óxido etilénico, 4100 partes de agua, 120 partes de ácido acrílico. Después de desplazar el aire mediante nitrógeno se
20. emulsionan en esta solución primeramente 600 partes de estireno, 900 partes de nitrilo acrílico, 180 partes de éter metilol-metílico del amida metacrílica y 9 partes de mercaptano dodecílico terciario; después se
25. introducen 1200 partes de butadieno. La polimerización se activa a 35°C mediante la introducción de 9 partes de persulfato potásico y 9 partes de piro-sulfito sódico, cada uno disueltos en 200 cm³ de agua. La polimerización está terminada después de unas 10 horas. El latex obtenido tiene un 38%. Después de agregar 30 partes
30. de un medio protector contra el envejecimiento fenólico



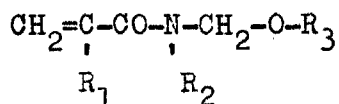
se retiran los monómeros no reaccionados mediante agitación en vacío a 40-50°. El valor pH de la dispersión se ajusta a 4 con amoníaco. El Latex da en la preparación de cueros resultados muy favorables.

5.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que la disposición anteriormente indicada es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Alemania con fecha 30 de mayo de 1961, núm. F 34052 IV/c/22g de 30 de mayo de 1961, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en España por veinte años de "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CUERO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. lo siguiente:
- 20.

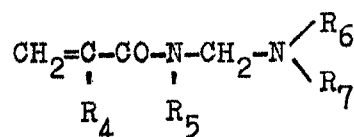
- 1ª.- Procedimiento para la preparación de cuero, caracterizado por emplear dispersiones o soluciones de polimerizados mixtos de mono- y diolefinas olefinicamente insaturadas, caracterizado, porque el
25. 0,5 - 25 % de los monómeros necesarios para estos polimerizados mixtos se componen de compuestos metiló-licos de la fórmula general





donde R_1 está por H, un resto alquílico o rílico con 1-6 átomos de carbono, R_2 por H, un resto alquílico o arílico con 1-6 átomos de carbono y R_3 por H o un resto alquílico con 1-8 átomos de carbono, y compuestos de Mannich de la fórmula general :

5.



donde R_4 y R_5 están por H, un resto alquílico, aralquílico o arílico y R_6 y R_7 por un resto alquílico, cicloalquílico, aralquílico o partes de un anillo heterocíclico.

10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para la polimerización mixta, como compuestos metilólicos, se emplea el éter metilólico del amida acrílica o metacrílica con alcoholes alifáticos con 1-8 átomos de carbono.

15.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuestos de Mannich se emplean bases de Mannich de a) formaldehído y b) amida acrílica resp. metacrílica y aminas secundarias alifáticas, conteniendo los grupos alquílicos del amina en cada caso 1-5 átomos de carbono.

20.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean aquellos polimerizados en los cuales como monómeros olefinicamente insaturado se emplearon ácido (met) acrílico y/o amida (met) acrílica en cantidades de 1 - 10 % del monómero total además de los compuestos metilólicos resp. de Manninch indicados.

25.

275252



5. 1ª caracterizado porque en los polimerizados los monómeros olefinicamente insaturados se componen en más del 40% de ésteres del ácido acrílico y/o ésteres del ácido metacrílico, 1-10 % de ácido acrílico o metacrílico y 0,5 - 20% de los compuestos metilólicos y/o compuestos de Mannich arriba indicado, así como uno o varios ulteriores monómeros.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean aquellos polimerizados en los cuales la polimerización se efectúa con emulsionadores aniónicos o catiónicos y/o no ionógenos.

15. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en los polimerizados se emplea como compuesto metilólico el éter metilolmetílico del amida metacrílica en cantidades de 2-10 %.

20. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en los polimerizados, como compuesto Mannich, se emplea el producto de reacción de amida metacrílica, formaldehído y amina dimetílica o morfolina.

9ª.- Procedimiento para la preparación de cuero, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

25. Esta memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT,
J. GOMEZ S. C. A. MODEI