

9 OCT. 1963

P-24.880

A 69.722
U.S. 208.092 IJ (AMS).



289532

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 1 de Julio de 1963, con el nº 289.532

e n

E S P A Ñ A

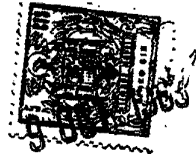
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL CUERO"

La presente invención se refiere a cueros impreg-
nados, y al perfeccionamiento del cuero mediante un trata-
miento que implica una impregnación del mismo con ciertos
materiales, al objeto de prepararlo para el acabado. Con-
5 cierne en particular a un tratamiento que da al cuero me-
jor flexión, más plenitud de sustancia y mejor resistencia
a la abrasión y al frotamiento.

Más concretamente, la invención proporciona un
cuero tratado, caracterizado por el hecho de que por toda
10 su flor (corium minor) se distribuye un copolímero, soluble



5 en agua, de (a) aproximadamente 3,5 a 18,5 moles
por ciento de al menos un ácido del grupo formado por
el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido
itacónico, (b) aproximadamente 1,5 a 8 moles por
10 ciento de al menos un éster del ácido acrílico o meta
crílico con un alcohol monovalente alifático saturado
que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, (c) de 10, 5
a 43 moles por ciento de al menos un metacrilato del
grupo formado por el metacrilato de metilo, de etilo
15 o de isobutilo, o al menos 10,5 moles por ciento de
por lo menos uno de dichos metacrilatos y hasta 32,5
moles por ciento de por lo menos un monómero del grupo
formado por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato
de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno,
20 estireno o vinil-tolueno, (d) aproximadamente 32 a 84,5
moles por ciento de al menos un éster del ácido acríli-
co con un alcohol monovalente saturado que tiene de 4
átomos de carbono, y (e) de 0 a aproximadamente 5 moles
por ciento de un monómero hidrófilo neutro; siendo el
25 total de (a) y (c) de 15 a 45 moles por ciento, la re-
lación molar de (b) a (c) de 1:3,3 a 1:6,7, y el total
de (c) y (e) no superior a 45 moles por ciento, y te-
niendo el copolímero un peso molecular de por lo menos
10.000 y una viscosidad no superior a 20 cp (centipoises)
30 en solución al 20%, a 25°C, en el disolvente orgánico
en el cual se aplique.

La invención proporciona además un procedi-
miento para tratar cuero, caracterizado por impregnar-
se el cuero, por el lado del grano solamente, con una
30 solución en disolvente orgánico que contiene al menos



aproximadamente un 10% en peso de un copolímero, insoluble en agua, de moléculas monoetilénicamente insaturadas, que comprende (a) aproximadamente 3,5 a 18,5 moles por ciento de al menos un ácido del grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido itacónico, (b) aproximadamente 1,5 a 8 moles por ciento de al menos un éster del ácido acrílico o metacrílico con un alcohol monovalente alifático saturado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, (c) de 10,5 a 43 moles por ciento de al menos un metacrilato del grupo formado por el metacrilato de metilo, de etilo o de isobutilo, o al menos 10,5 moles por ciento de por lo menos uno de dichos metacrilatos y hasta 32,5 moles por ciento de por lo menos un monómero del grupo formado por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno o vinil-tolueno, (d) aproximadamente 32 a 84,5 moles por ciento de al menos un éster del ácido acrílico con un alcohol monovalente saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y (e) de 0 a aproximadamente 5 moles por ciento de un monómero hidrófilo neutro; siendo el total de (a) y (c) de 15 a 45 moles por ciento, la relación molar de (b) a (c) de 1:3,3 a 1:6,7, y el total de (c) y (e) no superior a 45 moles por ciento, teniendo el copolímero un peso medio molecular de por lo menos 10.000 y una viscosidad no superior a 20 cp en solución al 20%, a 25°C, en el disolvente orgánico en el cual se aplique, y efectuándose la impregnación de modo que penetra atravesando la flor o corium minor y depositando copolímero hasta en la unión de la flor con la carnaza (corium mayor).



Conocido es ya el recurso de impregnar cueros con soluciones en disolventes orgánicos de distintas sustancias poliméricas y de plastificantes para las mismas. Los productos obtenidos con tales tratamientos tienden a variar con el tiempo, por perderse gradualmente la migración de plastificante al interior del cuero. Cuando se emplean sistemas acuosos con cueros curtidos con vegetales, en especial cueros de tapicería y marroquinería donde hay presentes grandes cantidades de taninos sin combinar, la penetración es retrasada por la hinchazón y el consiguiente bloqueo de poros producido por los sistemas acuosos.

Conforme a la presente invención, se ha visto que los cueros pueden mejorarse en flexión y resistencia al frotamiento, impregnándolos con una solución en disolvente orgánico de ciertos copolímeros, sin el empleo de plastificantes.

De acuerdo con el presente invento, el cuero se impregna por el lado del grano con cierto material polimérico en solución en un disolvente orgánico, de manera tal que se penetra la flor en su totalidad, depositándose una apreciable cantidad de polímero en la flor y en la unión de la flor con la carnaza. La naturaleza del polímero tiene también su importancia por el hecho de que contiene unidades ácidas que hacen que las sustancias poliméricas aumenten la tenacidad de la adherencia de la capa de flor a la capa de carnaza de debajo. En otros términos, el tratamiento de la presente invención implica una penetración esencialmente completa de la flor así como una considerable

289532



penetración del polímero a través de todas las regiones de la flor, y no simplemente el llenado de los folículos pilosos y aberturas hasta las glándulas sebáceas.

5 Los copolímeros son copolímeros insolubles en agua, de una mezcla de moléculas monoetilénicamente insaturadas, que comprende (a) aproximadamente 3,5 a 18,5 moles por ciento, y preferiblemente de 6 a 12,5 moles por ciento, de un ácido del grupo que consta de
10 ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico, (b) de 1,5 a 8 moles por ciento, y preferiblemente de 1,5 a 5 moles por ciento, de al menos un éster del ácido acrílico o metacrílico con un alcohol monovalente alifático saturado que tiene de 8 a 18 átomos de
15 carbono, (c) de 10,5 a 43 moles por ciento, y preferiblemente de 16 a 27 moles por ciento, de metacrilato de metilo, etilo, o isobutilo, y (d) aproximadamente 32 a 84,5 moles por ciento, preferiblemente 58,5 a 80 moles por ciento, de un éster del ácido acrílico
20 con un alcohol monovalente saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; con los requisitos adicionales de que el total de (a) y (c) ha de ser de 15 a 45 moles por ciento, y que la relación molar de (b) a (c) ha de estar comprendida entre 1:3,3 y 1:6,7.

25 Una parte del metacrilato de metilo, etilo o isobutilo puede sustituirse por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno o vinil-tolueno o mezclas de los mismos, siempre y cuando el copolímero
30 contenga al menos 10,5 moles por ciento de metacrilato



de metilo, etilo o isobutilo después de tal sustitución; por tanto, el copolímero puede contener hasta 32,5 moles por ciento de uno o más de los monómeros de sustitución mencionados. Además, pueden incluirse en pequeñas proporciones comonómeros hidrófilos neutros tales como acrilato de hidroxietilo, acrilamida, metacrilamida o N-metilolacrilamida. La proporción de tales comonómeros hidrófilos puede ser hasta de 5 moles por ciento o más del peso total de copolímero, viniendo el límite superior definido por el requisito de que el copolímero sea insoluble en agua. Es esencial, no obstante, que la cantidad total del monómero (c) y del comonómero hidrófilo no exceda de 45 moles por ciento.

Los copolímeros utilizados con arreglo al presente invento para impregnar cuero están constituidos por al menos cuatro monómeros distintos, como claramente se desprende de la definición dada más arriba. Cada uno de ellos es esencial, pues no es posible obtener efectos equivalentes si se omite uno cualquiera de los cuatro tipos. El componente ácido (a) habilita en el copolímero lugares de peculiar afinidad para con el componente proteínico de las fibras de cuero, favoreciendo la retención del copolímero en el cuero aún cuando éste se halle empapado, por ejemplo, con agua de lluvia. Reduce asimismo la susceptibilidad del copolímero a la migración cuando, durante el acabado, se aplica ulteriormente un preparado de recubrimiento en disolvente orgánico. La inclusión del componente (b), esto es, de los ésteres superiores de acrilato o meta-



crilato, comunica flexibilidad y también solubilidad en disolventes hidrocarburados no polares, y tiene la clara ventaja, como se señala más adelante, de reducir la hinchazón del cuero y favorecer la penetración. El com-
5 ponente endurecedor (c), representado principalmente por el metacrilato de metilo, es esencial para evitar que la superficie del cuero impregnado adquiriera excesiva blandura, y glutinosidad. Es asimismo esencial para dar la deseada mejora de "flexión". Sin este componente, se
10 obtiene poca o ninguna mejora de esta característica. Es también esencial que la suma de los componentes ácido y endurecedor (a) y (c) en el copolímero ascienda al menos a 15 moles por ciento, para obtener la deseada mejora en flexión. Por otra parte, la suma de estos dos com-
15 ponentes no debe exceder de 45 moles por ciento en el copolímero; de lo contrario, el cuero impregnado presenta fuerte rigidez y cuarteo de grano, dando al tacto la sensación de una lámina de plástico en lugar de cuero. La relación de componentes (b) y (c) arriba citada debe
20 observarse también si se quiere obtener una mejora en flexión y resistencia al frotamiento, conservando al propio tiempo las convenientes propiedades del cuero, incluidas las de suavidad y elasticidad al tacto, flexi-
25 bilidad, plenitud y susceptibilidad para una eficaz manipulación en las operaciones de manufactura, incluida la adaptabilidad para ser cortado a troquel lisa y uniformemente sin dificultades. Es de notar que los polímeros de los componentes (b) solos, (d) solos, o de una mezcla (b) y (d) o de cualquiera de estos tipos incluso
30 con (a), dan poca o ninguna mejora en flexión y general-



mente proporcionan también otras cualidades nada deseables, tales como excesiva blandura o flojedad, o carácter céreo, gomoso o glutinoso, en lugar del típico del cuero al tacto.

5 Para dar al cuero impregnado buenas cualidades, el peso molecular medio del copolímero ha de ser de por lo menos 10.000, pero no tan alto, ni distribuido de modo tal, que la viscosidad de una solución al 20%, a 25°C, en un sistema disolvente mediante el cual
10 haya de aplicarse, exceda de 20 centipoises medida en un viscosímetro Brookfield Synchron-Lectric modelo LVT, utilizando un eje número 1 a 60 rpm.

 La mejora de plenitud y tacto proporcionada por la presente invención es especialmente notable en
15 pieles de animales menores tales como ovejas, cabras y cerdos, que las hace adecuadas para productos tales como ciertos tipos de cueros de zapatería para los cuales sólo se habían considerado en general adecuadas hasta ahora las pieles de animales mayores, tales como vaca,
20 buey y caballo. El procedimiento de la presente invención tiene también la ventaja de que en muchos casos se reduce, o elimina por completo, la necesidad de volver a curtir.

 Entre los disolventes que pueden utilizarse se incluyen los alcoholes, cetonas, ésteres, hidrocarburos, e hidrocarburos clorados. Son ejemplos más concretos el alcohol etílico, alcohol metílico, alcohol
25 isopropílico o alcohol terc-butílico. Entre las cetonas se incluyen, por ejemplo, la acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, diisobutilcetona, metilisobutilcetona y etilisobutilcetona. Son ejemplos de éteres el
30



dioxano, dietil éter, tetrahidrofurano y diisopropil éter. Como ejemplos de ésteres se citan el acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de 2-etoxietilo, acetato de 2-butoxietilo, propionato de etilo y butirato de metilo. Son ejemplos de éter alcoholes el dietilenglicol, el monoetil éter de dietilenglicol y también los monometil, monopropil y monobutil éteres de dietilenglicol. Entre los hidrocarburos se incluyen como ejemplo el benceno, tolueno, los xilenos, el petróleo y las naftas disolventes de carácter aromático, y mezclas de estos aromáticos con alifáticos tales como el octano y el decano. Entre los hidrocarburos clorados se incluyen el cloruro de metileno, dicloruro de etileno, percloretileno, cloroformo, bromoformo y tetracloruro de carbono.

El disolvente en particular puede estar compuesto de un solo material disolvente, o bien de una mezcla de cualquiera de los materiales arriba mencionados. Se prefieren como disolventes los de tipo hidrófugo, de hidrocarburos o hidrocarburos halogenados. Estos disolventes tienen la ventaja de no hinchar el cuero ni sus componentes, y así evitar la tendencia de los componentes empapados en disolvente a hincharse y bloquear los poros y retardar la penetración de la solución del polímero. Todos los sistemas disolventes orgánicos, ya sean de carácter hidrófugo o de los demás tipos arriba mencionados, se caracterizan por una tendencia a hinchar los componentes del cuero sensiblemente menor de la asociada generalmente a los medios acuosos.

Los copolímeros pueden prepararse de cualquier manera adecuada, siempre que sean de un peso molecular



apropiado tal como más arriba se define. Estos copolímeros se producen fácilmente por copolimerización en disolventes adecuados, entre los que se incluyen cualesquiera de los arriba indicados. El disolvente que se vaya a emplear para la impregnación del cuero puede utilizarse también en la preparación del copolímero mismo, de modo que no hay necesidad de recuperar el polímero de la solución inicial formada y volver a disolverlo.

La elección de las proporciones de comonomeros a utilizar depende en parte de la flexibilidad o firmeza deseadas para el producto. Utilizando una gran proporción total de componentes (b) y (d), se obtienen productos muy flexibles sin utilizar plastificantes, en tanto que una reducción del total de (b) y (d), dentro de los márgenes de variación indicados, da mayor firmeza sin producir una inconveniente rigidez ni cuarteo del grano. El uso de los diversos componentes del copolímero dentro de los márgenes preferidos que aquí se indican proporciona una óptima combinación de las propiedades obtenibles mediante la presente invención.

La concentración de la solución de copolímero puede variar entre amplios límites. Por ejemplo, para la mayoría de los copolímeros se pueden emplear concentraciones de 10 a 30%. El uso de concentraciones superiores, hasta de 35%, puede ser admisible tratándose de copolímeros de peso molecular extremadamente bajo, en tanto que cuando el copolímero sea de un peso molecular próximo al límite superior del margen de variación dado más arriba, puede ser necesario utilizar



concentraciones aún más reducidas que el límite inferior que acaba de darse.

5 La solución de copolímero puede contener también sustancias adicionales tales como tintes, pigmentos y otros materiales poliméricos, en pequeñas proporciones. La cantidad de estas sustancias poliméricas adicionales se ha de mantener relativamente baja, en comparación con la de copolímero, y de preferencia a no más de 25% del peso del copolímero. El uso de un tinte o pigmento es a veces conveniente para reducir el número de capas sucesivas de acabado, cuando se quiere producir un cuero de color. Ahora bien, la proporción de pigmento no ha de llegar a retrasar la entrada y penetración de la solución de copolímero en el cuero ni, por tanto, impedir la completa penetración del copolímero en todo el espesor de la flor. En general, la proporción de pigmento no ha de exceder de 15 partes por cada 100 partes en peso de la solución utilizada para impregnar.

10 En la solución de impregnación pueden incluirse también aceites no plastificantes. La aplicación de solución en disolventes ofrece ventajas sobre la impregnación acuosa, por no hincharse las fibras de cuero durante la aplicación del polímero impregnante ni, por tanto, formar adherencias durante el proceso de secado. Ahora bien, si el cuero se va a mojar después con agua, por ejemplo, por aplicación de capas acuosas de acabados, es útil a veces aplicar aceites que lubriquen el cuero. Estos aceites sustituyen el líquido adiposo del cuero que se hallaba originalmente presente en la superficie del grano del cuero, y que reduce tales adherencias "acuosas"



1963

pero que puede ser expulsado de la superficie del grano por la aplicación de los disolventes de la mezcla impregnante.

5 Como lubricantes para el cuero, pueden emplearse aceites naturales, tales como los de pezúña de buey, coco, esperma e hígado de bacalao. Tales aceites tienden a emigrar al producirse ulteriormente flexiones en el

10 cuero, pero esto puede impedirse mediante la adición de una sustancia de moléculas de cadena larga, soluble en el disolvente, que contenga un grupo polar. Son ejemplos de estas últimas el ácido oleico, los anhídridos del ácido alquenil-succínico tales como el octadecenilo, amina primaria del sebo, alcohol-aminas (C₈-C₁₈) tales como la terc-dodecilamina, terc-pentadecil-amina y mezclas

15 de las mismas, y los glicolatos de monogliceridilo de aceites naturales, tales como el monogliceridil-glicolato de aceite de pezúña de buey. En general, para prevenir la migración de la mezcla de aceites durante la flexión del cuero se necesita una proporción de componente polar de 1/10 de la del aceite natural no polar. La concentración total de aceites en la mezcla de impregnación es

20 usualmente de 3 a 7%.

La solución de copolímero puede aplicarse de un modo cualquiera siempre que ello se haga en condiciones tales que se disponga de tiempo para una penetración adecuada antes de que tenga lugar un extenso secado de la solución. En el método preferido, la solución se aplica con muñequilla, a brocha o por aspersion o atomización, únicamente sobre la superficie de grano del cuero. La acción de frotamiento, con muñequilla o aplicación a brocha

25

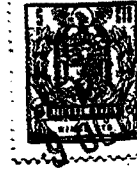
30

289532



empleada, puede ser extensa en duración como medio para asegurar una adecuada penetración y formación de depósito; y, a tal fin, el equipo normalmente utilizado para simplemente recubrir cuero es inadecuado de ordinario, ya que este equipo implica una mera aplicación a brocha o pincel para extender el recubrimiento uniformemente por toda la superficie, secando esencialmente de modo inmediato. A los fines de lograr la impregnación mediante una operación de aplicación a brocha o pincel, es necesario que ésta se prolongue durante un período relativamente extenso, mientras el material impregnante es aplicado a la superficie del cuero y mantenido en la misma en condición húmeda. Así, hay que llevar a cabo un extenso período de aplicación y tratamiento a brocha coincidentes, para impedir que el material se seque sobre la superficie antes de que pueda lograrse una extensa penetración. Por tanto, no es posible emplear sin modificación el equipo ordinario de aspersión o tratamiento para recubrir cueros. Puede utilizarse un equipo especialmente proyectado y capaz de aplicar en gran cantidad soluciones de polímero en disolvente orgánico.

La solución de copolímero puede aplicarse por golpeo o por aplicación al lado de la carnaza, pero estos recursos no proporcionan los resultados más favorables. En ambos de estos casos, la formación de depósito del copolímero en el lado de la carnaza del cuero es más o menos favorecida. Esto puede resultar adecuado para algunos tipos de cuero tales como el cordobán, pero no puede proporcionar la sobresaliente me-

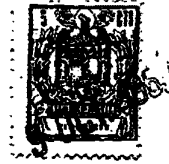


jora en flexión deseada por la presente invención, que exige una elevada concentración del copolímero en la flor (corium minor) y relativamente poca o ninguna formación de depósito a través de la carnaza (corium major).

5 Al final del proceso de impregnación puede que dar más o menos cantidad de copolímero como recubrimiento sobre el cuero, según la manera empleada en particular para efectuar la impregnación. Ahora bien, quede o no quede una apreciable cantidad de material polimérico
10 en la superficie, es esencial que el copolímero se vea forzado a penetrar atravesando la capa de flor o de grano y depositándose en todo el espesor de la misma y en la unión con la carnaza. No bastará con llenar meramente de copolímero los folículos pilosos. Aún cuando no sea
15 esencial se prefiere generalmente que al tratamiento de impregnación del presente invento le siga un tratamiento de acabado que implique la aplicación de una o más capas de un preparado de acabado.

20 La impregnación puede efectuarse a la temperatura ambiente, o a temperaturas en cierto modo elevadas, hasta de 80°C, siendo las temperaturas superiores particularmente útiles cuando se desee obtener una viscosidad aún menor con una concentración dada de determinados copolímeros.

25 Después de depositar el copolímero en el interior del cuerpo del cuero, se somete el cuero a una etapa de secado. Esta puede realizarse a la temperatura ambiente, o bien ser acelerada por calentamiento a temperaturas en cierto modo elevadas, tales como aproximadamente de
30 50° a 70°C. Al secar, se volatiliza el disolvente orgáni-



co presente, dejando el copolímero ácido seco e insoluble en agua en el interior del cuerpo del cuero.

La invención es, naturalmente, aplicable a cueros de grano lleno, pero más en particular resulta adecuada para cueros de grano anteado, y mejora las características de flexión de los cueros de estos tipos, así como su resistencia al frotamiento y abrasión. También hace más fácil reparar los cueros sucesivamente acabados caso de que el frotamiento penetre o desgaste las capas de acabado.

La aptitud de la solución para penetrar en el cuero depende de la viscosidad y tensión superficial de los ingredientes, y de las proporciones de éstos. La viscosidad puede reducirse mediante una adecuada selección del disolvente, y aumentando la cantidad de éste. Ahora bien, en una particular aplicación, la viscosidad conveniente depende también de la porosidad del cuero en el caso particular.

Esta, a su vez, viene afectada por muchos factores, cuales son el tipo de piel (por ejemplo, ternera, vaca, cabra, etc.), el método de curtición, la extensión de ésta, las condiciones de curtido, tal como el pH, el contenido de aceites y grasas, los tratamientos anteriores, tales como el encalado y ablandado, la manipulación mecánica de la piel y los procedimientos de curtición y secado, tales como el tendido en estacas, así como la magnitud de anteado.

La profundidad de penetración viene controlada principalmente por la cantidad de solución aplicada, una vez regulada la penetrabilidad de la solución de modo que



le permita penetrar en primer lugar. La profundidad de penetración aumenta con las cantidades o proporciones de solución. El cuero de vaca para palas absorberá poco más o menos su propio peso en líquido. Como para obtener los mejores resultados se necesita en general una penetración de al menos 15% del espesor del cuero, según la proporción de flor a carnaza, una penetración del 15% en el cuero de vaca corresponde aproximadamente a una aplicación de solución líquida en peso de 15% del peso del cuero, y así correspondientemente para otras proporciones. Es más, una pequeña magnitud de penetración, de menos de 3 a 5% del espesor del cuero, puede ser peor que no realizar tratamiento alguno y puede dar lugar a una flexión muy basta, lo cual es indeseable.

Dentro de un mismo tipo particular de pieles a tratar, en particular de pieles de oveja, el espesor total de la piel variará y, por consiguiente, puede variar considerablemente la proporción de espesor de la capa de grano a espesor total de la piel. Por consiguiente, es preciso determinar y utilizar para cada caso particular una cantidad media de solución por unidad de área. Por ejemplo, en una particular experiencia, la variación de espesor de la capa de grano respecto al espesor total de la piel puede variar de 20% a 40%, y la penetración óptima para la citada experiencia será entonces de 30%.

Como antes se ha indicado, una penetración escasa, respecto al espesor, es más probable que resulte perjudicial y no beneficiosa. Hay que reconocer que se han efectuado intentos de mejorar las características de los cueros impregnados éstos en todo su espesor.



Ahora bien, tal impregnación a espesor total debe evitarse también con el presente procedimiento porque, además del coste de materiales apreciablemente mayor que ello implica, con la impregnación a espesor total se perjudican las características naturales del cuero. Por ejemplo, es conveniente que el cuero de partes encimeras de zapatería sea capaz de absorber los vapores de la transpiración y disiparlos al exterior. A tal fin, el cuero de partes encimeras de zapatos de gran calidad tiene cualidades absorbentes y permeabilidad a los vapores, y estas características se inhiben poco o nada por el presente procedimiento de impregnación parcial, en tanto que la impregnación a espesor total reduce notablemente la propiedad absorbente de humedad y la permeabilidad al vapor de los cueros.

El espesor de impregnado del producto de cuero de la presente invención se halla esencialmente exento de copolímero, de modo que su flexibilidad y permeabilidad al vapor no son afectadas apreciablemente por el tratamiento. Se cree que ésta es una de las razones por las cuales la permeabilidad global al vapor y la flexibilidad del producto tratado, en todo su espesor, no se recucen hasta el punto de hacer el producto inadecuado para uso en partes encimeras de zapatos, cosa que sucede cuando el cuero se impregna en todo su espesor con la solución de resina de la presente invención. Ahora bien, como se apreciará, puede haber presentes cantidades relativamente pequeñas de copolímero en el resto del espesor, o en la superficie de la carnaza, del cuero sin que se reduzcan la flexibilidad natural y la permeabilidad al vapor del mismo lo bastante



para hacer que la flexibilidad global y la permeabilidad a los vapores sean insatisfactorias. Por ejemplo, el cuero puede tener pequeños agujeros o cortes que pasan desde la superficie del grano al interior de la capa de carnaza y a través de los cuales fluye la solución cuando es aplicada a la superficie del grano. Por consiguiente, cuando aquí se dice que el espesor restante del cuero está "esencialmente exento de dicho copolímero", se quiere dar a entender que este espesor constante no contiene una cantidad de copolímero suficiente para modificar materialmente las propiedades naturales del mismo, y no se quiere con dicha expresión excluir las pequeñas cantidades de copolímero existentes en dicho espesor restante que son insuficientes para reducir la permeabilidad al vapor y las propiedades de flexibilidad del mismo a un grado que haga la flexibilidad global y la permeabilidad del producto de cuero inadecuadas a los fines aquí expuestos. Asimismo, la declaración aquí hecha de que la solución de copolímero se aplica "a la superficie del grano únicamente" no excluye ninguna clase de tratamiento que dé lugar a la presencia del copolímero, en tan pequeñas cantidades, en el espesor restante del producto acabado.

La impregnación del presente invento se halla adaptada para ser aplicada a cualquier tipo de cuero, tal como los de piel de ternera, ganado vacuno, cabra, oveja y caballo, sea cual fuere la particular manera de curtirlo. Así pues, el cuero puede ser el obtenido por curtición al cromo, al circonio, al tanino o con vegetales, o mediante el uso de curtientes sintéticos. Es valiosa en particular con el cuero curtido al cromo. En el momento de aplicar



la impregnación, el cuero habrá de ser en general el obtenido después de secar el cuero curtido, tinter y/o tratar con líquidos grasos.

5 El tratamiento de impregnación del presente invento mejora la flexión, la plenitud y la resistencia a la abrasión y el frotamiento del cuero. La mejora es tal que, aún con cueros curtidos de baja calidad es posible obtener cueros impregnados de gran calidad adecuados para su uso como partes encimeras y forros en zapatería, y en bolsos, cinturones, prendas de vestir, guantes, equipajes, balones y pelotas, encuadernación, tapicería y otros usos afines. La mejora en flexión que se cita es tan sobresaliente que las calidades inferiores de cuero, actualmente a bajo precio por no poder recibir ordinariamente un acabado de calidad con buenas características de flexión, pueden tratarse mediante el presente invento y convertirse en cueros de alta calidad y buenas características por lo que concierne a la flexión. En otros términos, la presente invención sirve para revalorizar y mejorar la calidad de los cueros, ya sea la inferioridad del cuero tratado inherente a la piel de donde se haya obtenido en particular o bien resultante de la curti- ción y/o de otros tratamientos u operaciones de su ma-
10
15
20
25
30 nufactura. Debido a esta capacidad de la presente invención, ésta puede aplicarse a los cueros obtenidos de pieles de flanco y vientre, que ordinariamente son de calidad tan inferior que se suelen desechar o utilizar sólo como cueros de desperdicios. Aplicada la invención a materiales de tan baja calidad, los cueros

289532



acabados que de éstos pueden obtenerse mejoran tanto en calidad que pueden usarse para la fabricación de zapatos, tapicería, bolsos, cinturones, carteras, etc., en la que se necesitan cueros de gran calidad. Además, el copolímero proporciona una acción de carga o relleno suficiente para dar firmeza a zonas o regiones flojas, tales como las de vientre y flanco, de modo que puede obtenerse del cuero una diversidad de estos artículos comerciales aún mayor de lo que de otro modo sería posible.

Después de la aplicación de la impregnación, ya traiga ésta consigo o no la remanencia de parte del copolímero en la superficie, el cuero puede ser, y de preferencia lo es, acabado por medio de la aplicación de una o más capas de recubrimiento. Este recubrimiento sucesivo puede ser de cualquier material polimérico o de otro género normalmente empleado para recubrimientos de acabado del cuero. Naturalmente, puede ser pigmentado, tintado o no, según convenga. Los materiales de acabado usualmente empleados, tales como lacas nitrocelulósicas o dispersiones acuosas o soluciones en disolventes orgánicos de polímeros vinílicos o acrílicos, resultan adecuados, como se ha visto, para dar acabado a tales cueros impregnados.

Al dar acabado, se hizo el sorprendente descubrimiento de que la adherencia de estos acabados al cuero impregnado era mejor que a la superficie del mismo cuero antes de impregnarlo. Es más, se refuerzan grandemente las cualidades de moldeo en húmedo de los cueros impregnados y acabados. Esto sucede en particu-



lar cuando al cuero se le da un charolado despues de la aplicaci3n de una o m3s capas de acabado.

5 El procedimiento de la presente invenci3n se caracteriza en particular por la aplicaci3n de copol3meros 3cidos hidr3filos al cuero en un sistema de disolvente org3nico adaptado para dar un cuero flexible que no se caracterice por una rigidez indeseable.

10 El procedimiento de la presente invenci3n se adapta para producir cueros de mejor flexi3n y resistencia al frotamiento, sin necesidad de emplear para la impregnaci3n del cuero un medio acuoso alcalino que tiende a hinchar excesivamente algunos tipos, y con ello a dar impregnaciones carentes de uniformidad y a retrasar la rapidez de la impregnaci3n.

15 En los ejemplos que siguen, ilustrativos de la invenci3n, las partes y proporciones son en peso, a menos de indicaci3n en contra .

Ejemplo 1

20 (a) Preparaci3n del copol3mero: Un calder3n de acero inoxidable fu3 dotado de agitador, termopar, tubo de entrada de nitr3geno, cubeta para contener el mon3mero, embudo para la soluci3n de catalizador, condensador refrigerado con agua y camisa de caldeo con vapor de agua.

25 En la vasija de polimerizaci3n, despues de lavar con una corriente de nitr3geno, se introdujeron 15,4 kg de tolueno y 1,74 kg de cumeno, mezcla que fu3 calentada a 105-110°C. Se prepar3 una mezcla mon3merica
30 consistente en:



- Acrilato de etilo, inhibido con
 200 ppm de monometil éter de
 hidroquinona 9,3 kg (0,093 mol-kg)
- 5 Metacrilato de metilo, inhibido
 con 60 ppm de monometil éter de
 hidroquinona 2,86 kg (0,029 mol-kg)
- 10 Metacrilato derivado de una mez
 cla de alcoholes industriales
 que tenía 2% de tetradecanol,
 30% de hexadecanol y 68% de oc
 tadecanol, sin inhibir, al 98%
 de pureza por número de saponi-
 ficación 1,46 kg (0,0045 mol-kg)
- 15 Acido metacrilico, inhibido con
 250 ppm de monometil éter de hi-
 droquinona 0,71 kg (0,0082 mol-kg)

20 En otra vasija se preparó también una solución
 de catalizador consistente en:

- Tolueno 3,15 kg
- 25 Peróxido de benzoilo 0,358 kg

30 En la vasija de polimerización se echaron enton-
 ces al mismo tiempo 20% de la mezcla monomérica y 20% de
 la solución de catalizador, manteniéndose el contenido a
 una temperatura de 108-113°C durante 20 minutos antes de
 añadir, gradual y simultáneamente durante 100 minutos, el



5. resto de la solución monomérica y de la solución de catalizador. La temperatura de la carga se mantuvo a 110°-111°C durante 4½ horas; a continuación, a 100°-101°C durante 2½ horas. A las 7 horas se añadieron 2,3 kg de tolueno, y se dejó enfriar la carga a 30°C. El producto resultante era una solución de copolímero al 40,2% en tolueno/cumeno. El rendimiento de materia sólida en la solución fué de 33,652 kg. A 25°C, la viscosidad de la solución al 40,2%, medida en un viscosímetro de Brookfield "Synchro-Lectric", era de 63 centipoises. El punto de inflamación (Tag) era de 12,2°C. La viscosidad a 25°C en el mismo disolvente, pero a una concentración de 20%, era de 7,4 cp.

15 (b) Se obtienen puntos de inflamación superiores haciendo el copolímero en otros disolventes. Por ejemplo, las experiencias que a continuación se indican dieron los resultados siguientes:

289532



<u>Expe- riencia</u>	<u>D i s o l v e n t e</u>	<u>% mat. Viscos.</u>	<u>Punto de infla- ción hallado</u>
A	Solvesso nº 150 (nafta disolvente aromática superior de alto punto de in- flamación, y ebul. entre 187,2° y 207,8°C)	40	7,9 66,7°C (tag)
B	Solvesso 150/tolueno = 95,6/4,4 (relación de pesos)	40	7,5 71,1°C (tag)
C	Solvesso 100 (nafta disolv. arom. superior de alto p. de infl. y ebull. entre 160,5° y 176°C)	40	6,7 47,8°C (copa abierta)

(c) Se aplicó una mezcla de impregnación a una piel de becerro de grano lleno y mala flexión curtida al cromo y ligeramente recurtida al tanino, dándolo dos capas en húmedo con una compresa o muñeca de fieltro. La primera capa se aplicó con una compresa mojada goteando, que se volvía a mojar frecuentemente para mantenerla saturada. Luego, antes de que el polímero pudiera "fijarse" o secarse debido a absorción del disolvente por el cuero, se aplicó de igual manera una segunda capa en húmedo. La absorción o cantidad de solución en disolvente tomada por el cuero fué de 38% de su peso primitivo en seco. La composición de

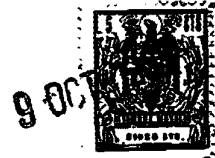


la mezcla de impregnación era la siguiente:

	<u>I n g r e d i e n t e s</u>	<u>Partes en peso</u>
5	Solución de polímero, según parte (a)	73,2
	Tolueno	26,8
10	Aceite de pezúña de buey (en- sayo frío 20 ^o).	10,0
	Acido oleico.	1,0
		<hr/>
	Total:	111,0

El cuero fué secado y luego acabado con un acabado usual negro charolado. Se comparó con otras pieles de becerro del mismo lote de cuero, que habían sido acabadas de igual manera. Las pieles de becerro no impregnadas daban todas buena flexión cerca del espinazo, pero esta empeoraba rápidamente al efectuarse ensayos de flexión del cuero a intervalos desplazándose hacia la periferia de la piel. Incluso el área mediana entre el espinazo y los flancos presentaba deficiente flexión en estas pieles. El área de flancos era floja y blanda, con muy mala flexión. La apariencia e impresión al tacto de los cueros no impregnados era lisa, casi más parecida a papel que a cuero.

En cambio, el cuero impregnado y acabado dió una flexión muy buena, firme y rodante en todas partes,



incluso en las áreas de los flancos. El cuero daba al tacto la sensación de lleno y flexible por todos lados. Esta plenitud era sobresaliente en las áreas de los flancos, en contraste con las pieles no impregnadas.

5

La resistencia al frotamiento del cuero impregnado era sobresaliente. Un vigoroso frotamiento de la superficie de los cueros no impregnados, con una moneda, produjo una extensa rotura de fibras. En cambio, un frotamiento igual del cuero impregnado no produjo cambio alguno fuera de un ligero aumento de brillo en la parte frotada. El frotamiento prolongado dió lugar a la fusión del acabado por el calor de fricción, antes de que llegara a producirse la rotura de fibras.

10

15

Ejemplo 2

(a) Se preparó un copolímero por un procedimiento similar al del ejemplo 1 (a), salvo que la composición del monómero fué:

20

Acrilato de etilo	61% molar
Metacrilato de metilo	28% molar
Metacrilato de la misma mezcla de	
alcoholes mixtos del ejemplo 1 . .	5% molar
Acido metacrílico	6% molar

25

El copolímero se preparó en Solvesso 100. La concentración final era del 40%, y su viscosidad a esa concentración de 99 cp. Diluido al 20% con Solvesso 100, su viscosidad se redujo a 9 cp.

30

(b) Se aplicó una mezcla de impregnación a una piel de buey curtida al cromo, recurtida al tanino y an-



teada, de mala flexión, dando dos capas en húmedo con mufeca o compresa de fieltro de la manera indicada en el ejemplo 1 (b). La absorción de la solución en disolvente por el cuero fué de 36% de su peso primitivo.

5

La composición de la mezcla de impregnación fué así:

	<u>I n g r e d i e n t e s</u>	<u>Partes en peso</u>
10	Solución de polímero de este ejemplo, (a)	100,0
	Solvesso 100	48,0
15	Aceite crudo de pezúña de buey (ens. frío 20°).	6,0
	Acido oleico	0,6
	Total:	<u>154,6</u>

20

El cuero fué secado y luego acabado con un acabado negro usual para las partes encimeras del calzado, y comparado entonces con un trozo de cuero adyacente de la misma piel, no impregnado pero sí acabado de igual manera. El cuero que había sido impregnado dió mejores características de flexión, y mejor resistencia al frotamiento, que la parte no impregnada, sin por ello perder temple el cuero, de modo apreciable.

25

Ejemplo 3

30

Se prepararon unos polímeros, en disolventes



adecuados, por el procedimiento del ejemplo 1 (a), partiendo de mezclas de monómeros en las proporciones que se dan a continuación:

- 5 (a) 3,5% molar de ácido itacónico
 30 % molar de metacrilato de etilo
 4,5% molar de acrilato de octadecilo
 62 % molar de acrilato de butilo
- 10 (b) 12 % molar de ácido acrílico
 33 % molar de metacrilato de isobutilo
 8 % molar de acrilato de n-octilo
 47 % molar de acrilato de metilo
- 15 (c) 3,5% molar de ácido itacónico
 12,5% molar de metacrilato de metilo
 5 % molar de viniltolueno
 5 % molar de acrilato de dodecilo
 74 % molar de acrilato de etilo
- 20 (d) 3,5% molar de ácido itacónico
 12,5% molar de metacrilato de metilo
 10 % molar de cloruro de vinilideno
 5 % molar de acrilato de dodecilo
- 25 69 % molar de acrilato de etilo



- 5
- (e) 3,5% molar de ácido itacónico
 - 12,5% molar de metacrilato de metilo
 - 6 % molar de acrilonitrilo
 - 5 % molar de acrilato de dodecilo
 - 73 % molar de acrilato de etilo

En la parte (d), el peróxido de benzoilo se sustituyó por azodiisobutironitrilo, como catalizador.

- 10
- (f) 3,5% molar de ácido itacónico
 - 12,5% molar de metacrilato de metilo
 - 2 % molar de acetato de vinilo
 - 2 % molar de cloruro de vinilo
 - 2,5% molar de acrilonitrilo
 - 15 50 % molar de acrilato de etilo
 - 22,5% molar de acrilato de metilo
 - 5 % molar de acrilato de dodecilo

20 De cada uno de los polímeros preparados a partir de las mezclas (a) a (f) se hicieron unos preparados de impregnación, diluyendo los copolímeros con una mezcla de xileno y cloruro de etileno hasta obtener soluciones al 22%. Las soluciones se aplicaron de la misma manera indicada en el ejemplo 1 (c). Los cueros así impregnados se ensayaron de igual modo que en el ejemplo 25 1 (c). Se obtuvieron mejoras semejantes en flexión y resistencia al frotamiento, conservando al propio tiempo el temple deseado en el cuero.

30 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 6 de Julio de 1962,



bajo el número 208.092, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

20

25

30

1.- Procedimiento para el tratamiento de cueros caracterizado por impregnar el cuero, por el lado del grano únicamente, con una solución disolvente orgánica que contiene como mínimo 10% aproximadamente en peso de un copolímero insoluble en agua de moléculas monoetilénicamente no saturadas, que comprende (a) aproximadamente 3,5 a 18,5 moles por ciento de por lo menos un ácido del grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico o el ácido itacónico, (b) aproximadamente 1,5 a 8 moles por ciento de por lo menos un éster de ácido acrílico ó metacrílico con un alcohol alifático monovalente saturado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, (c) de 10,5 a 43 moles por ciento de por lo menos un metacrilato del grupo formado por metacrilato de metilo, etilo o isobutilo, o por lo menos 10,5 moles por ciento de por lo menos uno de dichos metacrilatos y hasta un máximo de 32,5 moles por ciento de por lo menos un monómero del grupo formado por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno o vinil-tolueno, (d) aproximada-

285532



mente 32 a 84,5 moles por ciento de por lo menos un ester del ácido acrílico con un alcohol monovalente saturado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y (e) 0 a aproximadamente 5 moles por ciento de un monómero hidrófilo neutro, siendo el total de (a) y (c) 15 a 45 moles por ciento, siendo la relación molar de (b) a (e) de 1:3,3 a 1:6,7, y no excediendo el total de (c) y (e) de 45 moles por ciento, teniendo el copolímero un peso molecular medio de 10.000 como mínimo y una viscosidad que no excede de 20 centipoises en una solución al 20% a 25°C. en el disolvente orgánico en que es aplicado, efectuándose la impregnación para penetrar a través del corium minor y para depositar copolímero hasta la unión del corium minor con el corium mayor.

2.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que dicho monómero hidrófilo neutro es acrilato de hidroxietilo, acrilamida, metacrilamida ó N-metilolacrilamida.

3.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por usar un copolímero de acrilato de etilo, ácido metaacrílico, metaacrilato de metilo y metaacrilato de cetil-estearilo.

4.- Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3 caracterizado por el hecho de que la impregnación se efectúa a temperaturas que varían desde la temperatura de la habitación hasta 80°C.

5.- Procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que, después de haber sido impregnado el cuero, se somete a una fase de secado a temperaturas que varían desde la tem

peratura ambiente hasta unos 70ºc.



6.- Procedimiento para el tratamiento del
cuero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

9 OCT. 1963

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

289532