

(7)



PATENTE DE INVENCION

=====

O.Z. 22.383.

303969

303969

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la tintura y el ennoblecimiento
simultáneo del cuero".

Solicitante:

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
Alemania.

La presente invención se refiere a un
procedimiento para la tintura y el ennoblecimien-
to simultáneo del cuero mediante soluciones o dis-
persiones de polímeros de color, así como a cueros
teñidos y ennoblecidos según este procedimiento.

5.

303969

-2-



- Existe un procedimiento conocido para la tintura y el ennoblecimiento simultáneo del cuero mediante recubrimiento de este último con una película de un barniz transparente que contiene un colorante disuelto. Sin embargo, las tinturas de cueros acabados mediante este procedimiento ofrecen solidesces poco satisfactorias a esfuerzos mecánicos, por ejemplo al frote en seco y en húmedo, teniendo el colorante, además, la tendencia a difundir a través del cuero manchándolo en el revés.
- 5.
- 10.
- Encontróse, empero, que es posible efectuar la tintura y el ennoblecimiento simultáneo del cuero con resultados excelentes, si se emplean polímeros de color en los cuales el colorante está químicamente ligado al polímero, gracias a un enlace covalente.
- 15.
- Encontróse además que se obtienen resultados especialmente satisfactorios si se opera con dispersiones de polímeros de color obtenidos por copolimerización de colorantes con grupos copolimerizables no saturados en la parte de la olefina, y otros compuestos polimerizables. Estos polímeros de color que se acaban de mencionar, se designarán a continuación como "copolímeros de color".
- 20.
- 25.
- Por polímero se entienden aquí exclusivamente los homo y co-polímeros obtenidos mediante una polimerización por adición de compuestos polimerizables no saturados en la parte de la olefina.
- 30.
- La preparación de los copolímeros de color

373969

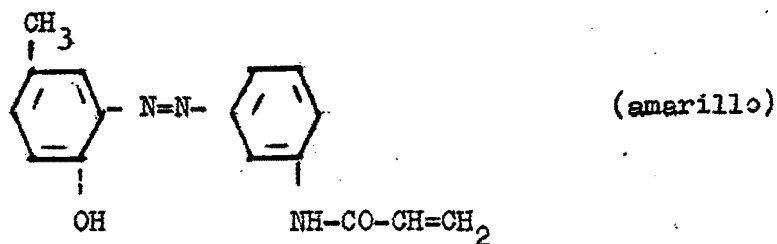
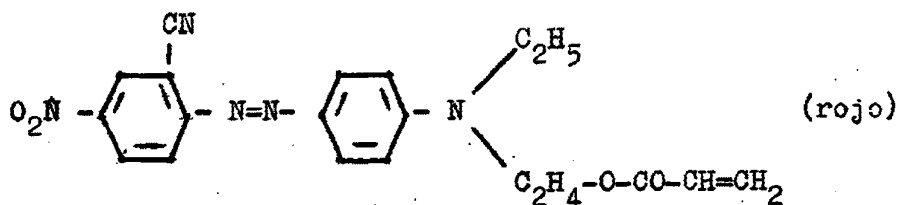
-3-



empleados en el procedimiento de la presente invención no es, en principio, desconocida, puesto que a ella se refieren por ejemplo las patentes británicas 877.402, 964.757 y 914.282.

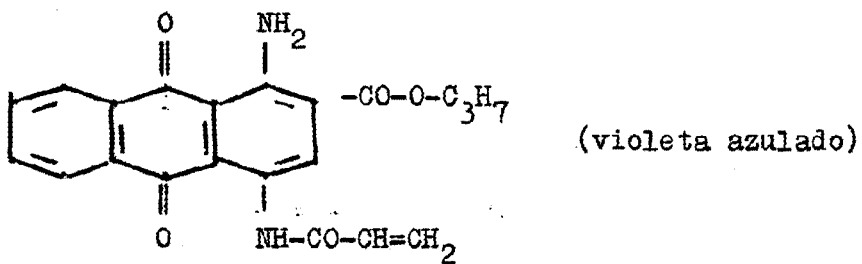
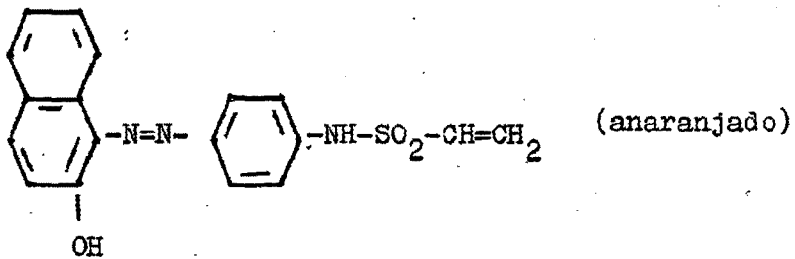
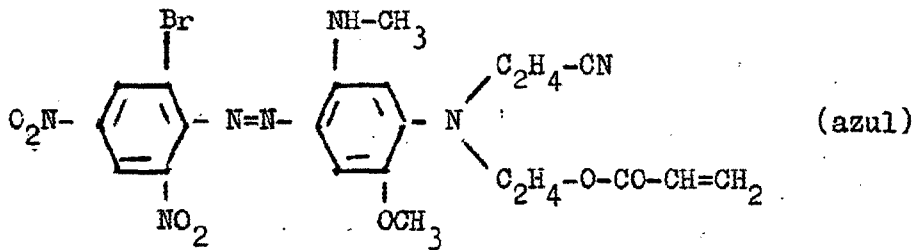
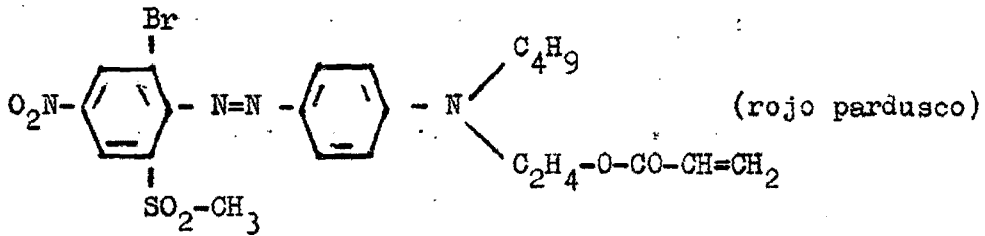
5. Se opera preferentemente con las dispersiones acuosas, obtenidas por polimerización en emulsión, de los copolímeros de color con un 20 a un 50% en peso de sustancias sólidas, componiéndose esta parte sólida de la dispersión de 1 a 15% en peso (respecto a la cantidad total de sustancias sólidas en la dispersión) de un colorante polimerizable, mientras que, en cuanto al resto, se trata de monómeros empleados generalmente para la obtención de agentes de apresto y ligantes incoloros.
- 10.
- 15.

Como colorantes polimerizables más adecuados se consideran los colorantes azoicos y antraquinónicos, como por ejemplo los colorantes de las siguientes fórmulas:



303969

-4-



303969



-5-

En cuanto a la enumeración precedente de colorantes apropiados, no se trata sino de algunos pocos ejemplos de copolímeros de color adecuados para el empleo en el procedimiento de la presente invención; otros colorantes del mismo efecto se encuentran descritos en las patentes mencionadas mas arriba.

5.

Madiante mezclas adecuadas, es posible obtener cualquier tono intermedio hasta matices prácticamente negros, a partir de las dispersiones de copolímeros con los colorantes del tipo arriba indicado.

10.

En cuanto a los co-monómeros incoloros, son adecuados por ejemplo el cloruro de vinilo y de vinilideno, el nitrilo acrílico y metacrílico, el ácido acrílico y metacrílico, acrilatos inferiores, metacrilatos inferiores, la amida acrílica y metacrílica, ésteres vinílicos como acetato vinílico y propionato vinílico, éter vinílico, N-vinil-lactamas como N-vinil-pirolidona, estireno, isobutileno y butadieno. Además son muy importantes aquellos co-monómeros incoloros con grupos reaccionables, gracias a los cuales es posible obtener una reticulación de los copolímeros de color, después de aplicados sobre el cuero. Son dignos de atención en este respecto la N-metilolacril-amida y la N-metilolmetacril-amida así como sus éteres alquílicos inferiores, debido a que en los polímeros que contienen estos monómeros, ya se observan reacciones de reticulación en condiciones de temperatura y presión

15.

20.

25.

30.

303969

-6-



poco superiores a las normales.

- Obtienen resultados análogos al emplear, en vez de las dispersiones de copolímeros de color, polímeros en emulsión, en los cuales el colorante polimerizable está injertado en el polímero. Tales polímeros de injertos de color, que, muchas veces, tienen una gran intensidad de color, se obtienen por el procedimiento descrito en la patente británica 965.627.
5. Respecto al contenido total de colorantes en la dispersión, la proporción de componentes colorantes debe ser igualmente del 1 al 15% en peso. Para teñir y ennoblecer el cuero, pueden emplearse, en vez de las dispersiones de copolímeros de color y polímeros de injertos de color, igualmente las soluciones acuosas u orgánicas de estos polímeros. Pueden emplearse para los fines del procedimiento objeto de la presente invención también aquellos polímeros de color, en que el colorante está ligado al polímero por grupos reactivos de un homo o copolímero mediante una reacción química, por ejemplo una reacción de condensación. Los polímeros de este tipo, así como los colorantes correspondientes, son, en principio, conocidos, por ejemplo por la patente británica 946.472. También en este caso, la proporción de componentes colorantes se encuentra convenientemente entre 1 y 15% en peso, respecto al polímero.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El método de aplicación de las sustancias macromoleculares de color empleadas en el procedimiento de la presente invención no se diferencia de aquél de los productos incoloros usuales del mis-

30.

3.3339



-7-

5. mo tipo, es decir que pueden mezclarse con cualquier de los productos auxiliares clásicos y aplicarse sobre el cuero en una o varias capas mediante cualquier de los procedimientos y aparatos usuales, pudiéndose teñir el cuero con estas, substancias macromoleculares de color también en el bombo. Además, la eficacia del procedimiento no depende de modo alguno del tipo y tratamiento previo del cuero.

10. No hay tampoco inconveniente en emplear estos polímeros de color que, bajo este aspecto, podrían calificarse de productos de color para el acabado del cuero generales, como ligantes para pigmentos en el acabado con pasteles cubrientes. En este caso, se obtienen los llamados acabados con pasteles cubrientes remontados.

15. Los acabados obtenidos mediante el procedimiento objeto de la presente invención ofrecen propiedades excelentes de solidez, puesto que el colorante no puede desteñirse (sangrar) ni penetrar en el cuero por difusión. El hecho de que hasta ahora ninguno de los cuerpos teñidos y acabados con productos que contienen colorantes en forma disuelta, se haya presentado sin estos defectos arriba mencionados, hace patente la falta de un procedimiento eficaz para acabados de cueros con colores de solidez satisfactorias, sin imponerse la necesidad, a fin de disminuir los defectos indicados, de operar con concentraciones de colorantes muy reducidas.

20. El nuevo procedimiento, en cambio, permite recubrir

25. cueros con colores transparentes de solidez exce-

30.

303958



-8-

- lentes, especialmente en cuanto al frote. En contraposición a los acabados con pasteles a base de pigmentos, estos recubrimientos transparentes ofrecen la ventaja sobresaliente de que quedan completamente visibles la estructura superficial y la flor del cuero, lo cual constituye un requisito general muy preferido en todos los acabados del cuero. Otra ventaja importante consiste en el hecho de que la tintura y el ennoblecimiento del cuero pueden efectuarse ahora en una sola operación e incluso con un baño frío, en el caso de teñir en el bombo. Es, además, sorprendente la igualdad extraordinaria de los acabados de color, de lo cual se puede deducir que estos acabados no dependen ni de la estructura ni de ciertos defectos insignificantes del cuero.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 1 -

- Con una dispersión plástica a base de ácido acrílico, acrilato etílico, acrilato isobutílico, N-metilmetacril-amida y 2,4,5-tricloro-4'-(N-etil-N-acrililoxietil)-azo-benceno como colorante amarillo, con un 40% en peso de componentes sólidos, se acaba un empeine de vaqueta esmerilado, aplicándose la dispersión mediante un cepillo. Después de secado el aparato, se plancha el cuero como de costumbre. El cuero así acabado es elástico y ofrece solídecas excelentes, especialmente al frote en húmedo. Es de color pardo amarillento con buen visibilidad de la flor.
- 20.
- 25.

- Obtiénense acabados análogos con dispersiones de 2,4-dicloro- ó 2-metoxi-4-nitro- ó 2-ciano-
- 30.

303969

-9-



4-nitro-4'-(N-etil-N-acriloloxietil)-azo-benceno como colorantes incorporados por polimerización, siendo la composición por lo demás la misma que la arriba indicada.

5. La preparación de la dispersión se efectúa de la siguiente manera (las partes y unidades por ciento son unidades en peso):
- 2 partes de una solución acuosa con un 20% de la sal sódica de un producto de reacción sulfonado del iso-octil-fenol con 25 mol de óxido etilénico y 0,24 partes de una solución acuosa con un 50% de la sal sódica del aceite sulfonado de ricino se mezclan con una solución de 0,3 partes de persulfato potásico en 50 partes de agua. Se añaden 20 partes de acrilato etílico, se emulsiona la mezcla y se inicia la polimerización bajo una atmósfera de nitrógeno, mediante calentamiento a 80°C. En el transcurso de una hora, se añade una mezcla que se compone de 7,5 partes de ácido acrílico, 5,5 partes de una solución acuosa con un 45% de la amida N-metilmetacrílica, 68,5 partes de agua, 8,0 partes de una solución acuosa con un 20% de la sal sódica de un producto de reacción sulfonado del iso-octil-fenol con 25 mol de óxido etilénico, 0,6 partes de una solución acuosa con un 50% de la sal sódica del aceite sulfonado de ricino así como de una solución de 7 partes de uno de los colorantes arriba indicados en 40 partes de acrilato etílico y 23 partes de acrilato isobutílico. Se añade simultáneamente una solución de 1,2 partes de persulfato potá-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

353989

-10-



sico en 20 partes de agua.

5. La polimerización se efectúa a una temperatura de 80°C y se considera terminada al cabo de 4 horas; a continuación, se procede a la eliminación, por destilación, también a 80°C, de pequeñas cantidades de volátiles.

EJEMPLO 2 -

10. Un empeine de vaqueta esmerilado se tinte con una dispersión plástica de la composición abajo indicada y que contiene un 37,6% en peso de componentes sólidos, aplicándose la dispersión mediante un cepillo o por pulverización. Se seca y se plancha como de costumbre.

15. La tintura que se obtiene es de color pardo amarillento transparente con excelente solidez en húmedo y al frote en húmedo.

Para conferir mayor brillantez al cuero así acabado, puede someterse posteriormente a los correspondientes tratamientos de apresto.

20. La dispersión se ha obtenido por copolimerización de 2 partes de ácido acrílico, 6 partes de la amida N-metilolmetacrílica, 6 partes de nitrilo acrílico, 12 partes de 3-cloropropandiol-(1,2)-monoacrilato, 52 partes de acrilato isobutílico, 25. 108 partes de acrilato butílico y 14 partes del primer colorante del ejemplo 1 en emulsión acuosa, en presencia de 3 partes de persulfato potásico y 1,68 partes de una solución acuosa de un 50% de la sal sódica del aceite sulfonado de ricino así como 30. partes de una solución acuosa con un 20% de la sal

303969

-11-



sódica de un producto de reacción sulfonado del isooctil-fenol con 25 mol de óxido etilénico en 283 partes de agua.

EJEMPLO 3 -

5. En un bombo de 50 a 60°C se bombea durante una hora un cuero de becerro curtido al cromo y escurrido, junto con un baño que se compone de 200 partes de agua y 10 partes de una dispersión con un 40% de un copolímero de color anaranjado, fijándose el copolímero de color casi cuantitativamente sobre el cuero. Después de tratar el cuero como de costumbre, obtiéndose una tintura llena con buena solidez al frote y a la luz y que no sangra en contacto con agua. En contraposición a las tinturas usuales con colorantes solubles en agua, en las cuales se observa generalmente una mayor intensidad de color en los puntos defectuosos de la flor y en las manchas causadas por lesiones o heridas del animal, que en la superficie ambiente, la tintura obtenida por este procedimiento se presenta con excelente igualdad de matices.

15. La dispersión de polímeros de color se ha obtenido por copolimerización de 262 partes de acrilato etílico, 48 partes acrilato metílico, 20 partes de 3-cloro-2-oxipropil-acrilato, 13 partes de acrilato butílico, 12 partes de nitrilo acrílico, 12 partes de N-metilolmetacril-amida, 4 partes de ácido acrílico, 28 partes del producto de copulación de 2,4,5-tricloro-anilina diazotada con N-etil-N-acrilolil-oxietil-m-toluidina, en presencia de 37 partes
- 20.
- 25.
- 30.

303969

-12-



5. de una solución acuosa con un 20% de la sal sódica de un producto de reacción sulfonado del isooctilfenol con 25 mol de óxido etilénico, 6 partes de una solución acuosa con un 50% de la sal sódica del aceite sulfonado de ricino y 6 partes de persulfato potásico en 560 partes de agua. La reacción de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura de 85°C.

EJEMPLO 4 -

10. Sobre un cuero afelpado teñido en el bombo por un método usual con un complejo de cromo de color rojo de un colorante azoico ácido, se pulveriza una dispersión de un copolímero de color que se diferencia del copolímero de color descrito en el Ejemplo 3 sólo en que, en cuanto al colorante contenido en él, se trata del producto de copulación de la 2-cloro-4-nitranilina diazotada y la N-etil-N-acrilolioxietil-anilina. Gracias a este sobre-pintado, la tintura poco sólida al frote obtenida en el bombo
15. adquiere una solidez excelente al frote así como una buena brillantez y resistencia a la acción del agua. Si, en vez de un ligante usual incoloro, esta misma dispersión se emplea como ligante para un pastel cubriente a base de rojo de molibdato para el acabado
20. de un boxcalf esmerilado, se obtiene un acabado brillante que no sangra.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposi-

303969



-13-

ciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:

5.

"PROCEDIMIENTO PARA LA TINTURA Y EL ENNOBLECIMIENTO SIMULTANEO DEL CUERO"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª - Procedimiento para la tintura y el ennoblecimiento simultáneo del cuero, caracterizado porque el cuero se tinte y acaba en bombo, con dispersiones de polímeros en emulsión, ligados gracias a grupos reactivos contenidos en ellos, a colorantes que igualmente contienen grupos reactivos, mediante una reacción de condensación.

15.

2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los polímeros de color se emplean en forma de dispersiones acuosas.

20.

3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los polímeros de color se obtienen por copolimerización de colorantes con grupos copolimerizables no saturados en la parte de la olefina, y otros compuestos polimerizables.

25.

4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque en cuanto a los colorantes con grupos copolimerizables no saturados en la parte de la olefina, se trata de colorantes azoicos o antraquinónicos, y en cuanto a los demás compuestos polimerizables, de uno o varios monómeros del

30.

tipo siguiente: cloruro de vinilo, cloruro de vinili-

303969



-14-

- deno, nitrilo acrílico, nitrilo metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos inferiores, metacrilatos inferiores, amida acrílica, amida metacrílica, ésteres vinílicos inferiores, éteres vinílicos inferiores, N-vinil-lactamas, estireno, isobutileno o butadieno.
5. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque los copolímeros de color contienen como otros co-monomeros N-metilolacril-amida y/o N-metilolmetacril-amida o sus éteres, alquílicos inferiores.
10. 6ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el empleo de dispersiones de polímeros en emulsión, en los cuales se injertan colorantes con grupos copolimerizables no saturados en la parte de la olefina.
15. 7ª - Procedimiento para la tintura y el ennoblecimiento simultáneo del cuero, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 SEP 1964

~~BADISCHE ANEIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT,~~

J. GOMEZ ACILLO Y MODA
S. R.