

308666

18 JUN 1965

P- 28.458

A 81416  
U.S. 341.401 IJ (AMS)



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

PATENTE DE INVENCIÓN

formulada el 28 de Enero de 1.965, con el número 308.666

en

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:

"UN METODO PARA EL ACABADO DE UN SUBSTRATO SOLIDO"

-----

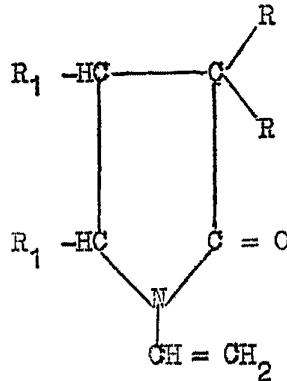
La presente invención se refiere a composiciones  
acuosas para revestimiento, especialmente útiles para el  
acabado de substratos que contienen taninos, tales como  
cueros y maderas, y trata particularmente de los cueros  
5 acabados y maderas pintadas que llevan sobre los mismos  
un revestimiento de protección que puede ser un revesti-  
miento de capas múltiples, especialmente en el caso de  
los cueros acabados.

Más específicamente, la presente invención se refie  
10 re a un artículo manufacturado consistente en un substrato  
sólido, y que tiene sobre el mismo por lo menos un reves-  
timiento que comprende un polímero lineal, insoluble en



agua, de un acrilato o metacrilato, caracterizado por el hecho de que dicho polímero tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden comprendida entre  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $+20^{\circ}\text{C}$ , y es un copolímero de 5 a 15% en peso de una N-vinil lactama de fórmula:

5



donde R es hidrógeno o metilo, y

R<sub>1</sub> es hidrógeno, metilo o etilo,

al menos 50% en peso de por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consta de esteres de ácido acrílico con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, y esteres de ácido metacrílico con alcoholes C<sub>4</sub> a C<sub>18</sub>; de 0 a 5% en peso de otro monómero copolimerizable, etilénicamente insaturado, que contenga un grupo reactivo seleccionado del grupo que consta de grupos ácido carboxílico, amino, amido, hidroxilo, glicidilo y ureido; y de 0 a 30% en peso de por lo menos un monómero seleccionado del grupo que consta de estireno, vinilto

lueno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

20

La patente U.S. 2.204.520 expone un método para aplicar dispersiones acuosas de esteres de ácido acrílico polimerizados en emulsión, o similares, sobre cuero. En la práctica, tales dispersiones están frecuentemente provistas de pigmentos, y en general están cubiertas por una o más capas superiores finales. La dispersión acuosa

25



5 sirve para rellenar las imperfecciones, y para nivelar la superficie del cuero y mejorar la adhesión entre el cuero y cualquier capa superior aplicada. Los revestimientos obtenidos a partir de las dispersiones acuosas expuestas en la patente proporcionan buena adhesión a muchos cueros, y en particular a los cueros anteados, pulidos y de serraje o divididos. Sin embargo, tales revestimientos tienen una adhesión pobre sobre algunos tipos de cueros de grano pleno. Esta adhesión pobre se puede observar particularmente en

10 los cueros que se han sometido a ciertos tipos de tratamiento con licor graso, tal como aceite de esperma, o que han adquirido durante el tratamiento con licor craso una cantidad tan grande de depósitos grasos sobre la superficie del cuero que proporcione, en efecto, una reserva resistente

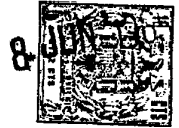
15 a las composiciones acuosas de revestimiento.

También se tropieza a veces con dificultades en la producción de dispersiones acuosas del tipo expuesto en la patente anteriormente mencionada, que son capaces de ser aplicadas a pincel. Cuando tales dispersiones acuosas de

20 polímero se aplican a pincel sobre las superficies del cuero, o se aplican por otros medios que impliquen trabajo o agitación mecánicos de la dispersión, sucede frecuentemente que se depositan sobre la superficie del cuero motas o masas gomosas de polímero. Otra desventaja de algunos

25 cueros acabados usando las simples dispersiones acuosas de esteres acrílicos es que permiten la migración del revestimiento superior de impurezas o productos secundarios dejados sobre el cuero por el procedimiento de curtido. En algunos tipos de revestimientos superiores, y en ciertos

30 cueros, y especialmente aquellos que se obtienen por cur-



tido vegetal, esta migración produce como resultado una descoloración del acabado, que es completamente inconveniente. En la aplicación de pinturas a base de agua a las superficies de la madera, la descoloración del revestimiento también está provocada frecuentemente por migración de sus 5 sustancias de la madera que se pueden lixiviar, tales como taninos.

Se ha descubierto que estas desventajas se pueden superar por aplicación, al cuero o madera, de uno o más re- 10 vestimientos de base, o sub-revestimientos, de un copolímero de diversas lactamas, tal como N-vinil-2-pirrolidínona, con al menos un comonomero etilénicamente insaturado, en el cual el copolímero comprende aproximadamente de 5 a 15% en peso de la vinil pirrolidínona y al menos 50% en peso de 15 un éster de ácido acrílico en el que la unidad de alcohol tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o de un éster de ácido metacrílico en el que la unidad de alcohol tiene de 4 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de estos esteres incluyen acrilato de ciclohexilo, acrilato de bencilo, y los esteres 20 con alcanoles de  $C_1$  a  $C_{18}$ , tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo y acrilato de octadecilo.

El copolímero debe tener un valor  $T_g$  igual a  $20^{\circ}C$  como máximo, y en el caso de aplicación a cuero u otro 25 substrato flexible el valor  $T_g$ , preferiblemente, no es mayor de  $5^{\circ}C$ , con objeto de que el cuero acabado conserve su flexibilidad y elevada resistencia al impacto a las temperaturas bajas que se pueden encontrar en su utilización.

Los copolímeros que tengan un valor  $T_g$  comprendido 30 entre  $-40^{\circ}C$  y  $+5^{\circ}C$  son especialmente valiosos para su apli-

308666



cación a substratos fibrosos flexibles de cuero o madera, particularmente cuando se necesita flexibilidad o resistencia al impacto a bajas temperaturas, mientras que los copolímeros que tengan un valor  $T_i$  comprendido entre  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $+20^{\circ}\text{C}$  se pueden emplear para acabar substratos fibrosos sustancialmente rígidos de cuero o de madera.

El valor  $T_i$  mencionado es la temperatura de transición, o temperatura de inflexión, que se encuentra representando gráficamente el módulo de rigidez frente a la temperatura. Un método conveniente para determinar módulos de rigidez y temperaturas de transición está descrito por I. Williamson, British Plastics 23, 87-90 (Septiembre 1950). El valor  $T_i$  aquí usado es el determinado a  $300\text{ kg/cm}^2$ .

Además de la N-vinilpirrolidinona y esteres de ácido acrílico, hasta 30% en peso de la totalidad del copolímero puede estar formado por unidades de viniltolueno, estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, acrilonitrilo o metacrilonitrilo, o mezclas de los mismos, con tal de que no se sobrepase el límite de  $20^{\circ}\text{C}$  para el valor  $T_i$ . Se pueden emplear pequeñas cantidades de hasta 5% en peso de monómeros que contengan grupos reactivos tales como grupos ácido carboxílico (en forma ácida o de sal), hidroxilo, amida, ureido, glicidilo o amina. Entre los ejemplos de estos monómeros se incluyen el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, acrilamida, metacrilamida, metilol metacrilamida, metilol acrilamida, vinil piridina, éteres o sulfuros hidroxialcoholvinílicos, tal como sulfuro de hidroxietilo y vinilo; éteres ureidoalcoholvinílicos tal como éter ureidoetil vinílico; metacrilatos, acrilatos, éteres vini-



licos o sulfuros vinílicos de dialcoholaminoalcohol, así como las N-dialcoholaminoalcohol acrilamidas tales como metacrilato de dimetilaminoetilo y sulfuro de dietilamino etilo y vinilo, metacrilato de glicidilo, etc.

5           Se ha descubierto que los copolímeros de la vinil pirrolidinona con esterres acrílicos, que pueden contener o no los otros monómeros anteriormente mencionados, incluso aquellos con grupos reactivos, tienen una estabilidad mecánica sobresaliente, de forma que se pueden aplicar por  
10 acción enérgica de aplicación a pincel, sin que se desarrollen motas o masas gomosas en el revestimiento. También evitan o reducen mucho la tendencia a que el acabado se descolore por migración de materiales desde el cuerpo de un substrato de madera o cuero curtido, y especialmente  
15 desde el cuero curtido por vegetales, hasta el revestimiento superior de los mismos. Además, estos polímeros tienen una adhesión extraordinaria hacia los substratos de madera y cuero, y los copolímeros preferidos se caracterizan por tener un grado elevado de flexibilidad, incluso bajo condiciones de frío de hasta  $-20^{\circ}\text{C}$ .  
20

Las dispersiones acuosas del copolímero se pueden preparar por polimerización en emulsión de los varios componentes, usando métodos usuales. El peso molecular del copolímero puede ser desde 100.000 hasta tanto como  
25 10.000.000, obteniéndose los pesos moleculares menores de 500.000 mediante el uso de un agente de terminación de cadena, o regulador de cadena, tal como dodecilmercaptano. Los copolímeros preferidos tienen pesos moleculares de por lo menos 500.000, ya que, generalmente, conservan mejor  
30 flexibilidad, a temperaturas más bajas, que aquellos que



tienen pesos moleculares menores. Las composiciones se pueden aplicar a substratos fibrosos densos, tales como madera o cuero, en concentraciones aproximadamente comprendidas entre 5 y 50% en peso de sólidos del copolímero.

5           Para obtener un revestimiento transparente, la composición se puede aplicar sin adición de otros materiales. Sin embargo, se puede colorear con colorantes y pigmentos, siendo la cantidad de colorante del orden de 0,25% a 1% sobre el peso del copolímero, mientras que la cantidad de pigmento puede ser de 25 a 150% sobre el peso del copolímero. 10 Sobre substratos rígidos, cuando la flexibilidad no es un factor importante, se pueden emplear incluso relaciones pigmento/copolímero mayores, según la cantidad de material migratorio de tanino que se puede prever. Por ejemplo, en 15 maderas que contengan una gran cantidad de tanino migratorio, tales como cedro o pino de California, se deben evitar las concentraciones de pigmento mayores del 200%, basado en el copolímero, con objeto de permitir que la suficiente concentración de polímero sirva como barrera para la migración del tanino. Sin embargo, para una madera tal como una 20 calidad buena de pino blanco, donde se encuentra menos tanino migratorio, se pueden emplear concentraciones de pigmento de hasta 300%, basado en el copolímero. Las composiciones que contienen pigmento se aplican generalmente a 25 una concentración de sólidos del 15 al 30%.

Se pueden añadir pequeñas cantidades de otros componentes, tales como cera, resinas naturales tales como copal y goma laca, o sales solubles en agua de copolímeros de 20 a 75% de ácido acrílico o metacrílico, siendo el resto 30 metacrilato de metilo o acrilato de etilo, o mezclas de los



mismos. Estos diversos materiales se pueden disolver en agua o emulsificar en ella, siendo esta técnica particularmente útil con la cera. La proporción de cera, u otros ingredientes afines, puede ascender a aproximadamente de 0,25% a 5% en peso sobre los sólidos totales presentes en la composición. Estos materiales modifican el revestimiento, y particularmente la cera es ventajosa para mejorar la capacidad de formar placas y la capacidad de abollonamiento o estampación en relieve.

10 La composición acuosa de revestimiento del copolímero de N-vinil-pirrolidinona se puede aplicar por pulverización, con pincel, por transferencia en rodillos o inmersión, y la aplicación está seguida por la eliminación del exceso y secado, a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y hasta aproximadamente 60°C.

15 Se pueden aplicar una o más capas de la dispersión de copolímero de N-vinil-pirrolidinona. En el caso de la aplicación al cuero, el producto de cuero así obtenido, con una o más de tales capas, puede servir como producto acabado, particularmente cuando sólo se desea comunicar al

20 cuero una superficie repelente del agua, y un copolímero determinado tiene un carácter muy hidrófobo, como resultado de la presencia de un grupo hidrocarbonado de cadena larga en el acrilato u otro componente. Sin embargo, en

25 muchos casos es conveniente aplicar uno o más revestimientos adicionales de tipo diferente. Por ejemplo, se puede aplicar un revestimiento de acabado o superior, usando un latex acuoso o una laca que contenga un copolímero de cloruro de vinilideno (de 70 a 80%) con acrilato de etilo

30 (de 20 a 30%), con o sin pigmento, según que se desee co-

3 0 8 6 6 6



loración, o no. En general, se pueden emplear composicio-  
nes de laca tales como aquellas que comprenden como material  
formador de película un polímero de adición del tipo vini-  
lico, acrílico, o tipos afines, un derivado de celulosa tal  
5 como una nitrocelulosa o esteres de celulosa con ácido or-  
gánico, tal como acetato de celulosa, acetato/butirato de  
celulosa, o similares. Las lacas pueden comprender un plas-  
tificante, si el propio agente formador de película no es  
flexible de forma adecuada. Cuando se aplica un único re-  
10 vestimiento superior de laca o latex sobre el revestimiento  
obtenido a partir de la dispersión de polímero acuoso, pue-  
de ser transparente, o se puede hacer opaco mediante una  
carga u otro agente adecuado, tal como un jabón insoluble  
en agua como el estearato de aluminio o sílice, o se puede  
15 colorear con un pigmento blanco o coloreado de forma adecua-  
da. Preferiblemente, sobre el cuero se aplican por lo me-  
nos dos revestimientos superiores de laca o latex, en su-  
cesión, sobre el revestimiento obtenido a partir de la dis-  
persión acuosa. Cuando se aplican dos de tales revesti-  
20 mientos de laca, el primero lleva preferiblemente un pig-  
mento, para aumentar el color y poder cubriente obtenido  
por el pigmento aplicado en el revestimiento a partir de  
la dispersión acuosa, si había algún pigmento; y el segun-  
do revestimiento de laca es preferiblemente transparente,  
25 o simplemente hecho opaco, para proporcionar el brillo o  
matidez deseados para la superficie final.

Cada uno de los revestimientos aplicados posterior-  
mente se debe secar antes de aplicar cualquier revestimien-  
to posterior, y el secado se puede efectuar como antes,  
30 ya sea a temperatura ambiente normal en la atmósfera ambien

308666



te, o a temperaturas algo más elevadas, de hasta 50°C.

Si se desea, en el caso del acabado del cuero, el  
cuero se puede abollonar después de que de haya secado so-  
bre el cuero el revestimiento aplicado por la dispersión  
5 acuosa, y antes de que se apliquen revestimientos postero-  
res de laca o de látex acuoso; o se puede aplicar el abollo-  
namiento en cualquier momento después de que se apliquen  
los revestimientos posteriores, pero preferiblemente antes  
del revestimiento último o final. Tal abollonado se debe  
10 aplicar en todos los casos al cuero revestido en estado se-  
co.

Mediante las composiciones anteriormente descritas  
se pueden dar acabados a todas clases de cueros, incluyendo  
cuero de tapicería, cuero de maletas y cuero de prendas de  
15 vestir. Se puede aplicar a cueros obtenidos por cualquier  
método de curtición y, como se ha observado anteriormente, el  
revestimiento de N-vinilpirrolidinona sirve para evitar la  
migración de los materiales desde el cuerpo del cuero hasta  
el revestimiento superior, donde tales materiales podrían  
20 provocar la descoloración. El hecho de evitar esta desco-  
loración es particularmente valioso en relación con los  
cueros curtidos con productos vegetales. Los cueros acaba-  
dos se caracterizan por tener un grado de adhesión elevado  
de los revestimientos al cuero, así como una flexibilidad  
25 excelente, incluso a bajas temperaturas. Debido a que las  
composiciones acuosas usadas para hacer los revestimientos  
de base, o sub-revestimientos, son muy resistentes a la ac-  
ción mecánica, los revestimientos obtenidos, incluso por  
métodos que emplean una aplicación ruda con pincel, tienen  
30 un carácter muy uniforme.

3 0 8 6 6 6

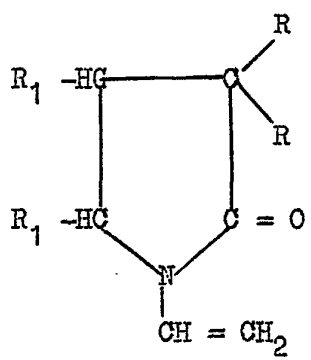


En la aplicación a substratos de madera, y especialmente al pino de California y al cedro, las composiciones de copolímero de la presente invención se pueden aplicar como revestimiento de imprimación o de sellado, sobre ma-  
5 dera desnuda o sobre madera que lleva una capa de pintura vieja, derivada de una pintura tanto a base de aceite como a base de agua. En cualquier caso, la superficie de la ma-  
dera se puede tratar con arena y/o con cepillo de alambre, para eliminar cualquier material adherido de forma suelta.  
10 Para algunos fines se puede dar a la madera simplemente una pluralidad de manos de la composición de la presente invención, de forma que ésta suministre no solamente la imprimación sino también las manos de acabado de la misma. Sin embargo, se puede aplicar cualquier composición de acabado,  
15 en una o más manos, sobre una o más manos de imprimación de un copolímero de la presente invención, y la mano de imprimación sirve para evitar la migración de materiales tales como taninos o ligninas, que normalmente tenderían a descolorear la capa o mano superior o de acabado. Los materiales  
20 de revestimiento superior usados, pueden ser pinturas a base de aceite o a base de agua, incluyendo cualquiera de las composiciones de acabado mencionadas anteriormente en relación con el acabado de cuero. Así, las composiciones de acabado pueden incluir sistemas de pintura de aceite secante,  
25 te, sistemas de resinas alquídicas, y pinturas, a base de agua, de polímeros de acetato de vinilo, éster acrílico, o butadieno-estireno o butadieno-acrilonitrilo.

En lugar de la N-vinil-2-pirrolidinona por sí misma, se puede usar cualquier N-vinil lactama de la fórmula general siguiente:  
30



3 0 8 6 6 6



donde R se selecciona del grupo que consta de hidrógeno y metilo, y R<sub>1</sub> se selecciona del grupo que consta de hidrógeno, metilo y etilo.

5 Como otros ejemplos ilustrativos de tales N-vinil pirrolidinonas se pueden mencionar las siguientes:

- 5-metil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 5-etil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 3,3-dimetil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 10 3-metil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 3-etil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 4-metil-N-vinil-2-pirrolidinona
- 4-etil-N-vinil-2-pirrolidinona

15 En los siguientes ejemplos, que son ilustrativos de la presente invención, las partes y tantos por ciento son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

20 Se preparó una dispersión acuosa que contenía aproximadamente 45% de un copolímero de 85% de acrilato de etilo (AE) y 15% de N-vinil-2-pirrolidinona (NVP), por un método usual de polimerización en emulsión, usando 1% de lauril sulfato sódico (sobre el peso de monómero). De la misma forma se preparó una dispersión similar de poli(acrilato de etilo). Las dos dispersiones se compararon respecto a su capacidad para resistir la "formación de píldoras" por aplicación a una superficie de piel. Por "formación de píldoras" se quiere decir la tendencia a tomar la forma de una serie de pequeñas

25

3 08666



aglomeraciones tipo píldoras al ser aplicadas a pincel, o frotadas, sobre la superficie de piel, debido a que el polímero no consigue adherirse a la superficie y en vez de ello se adhiere consigo mismo.

5           Esta capacidad de ser frotados sin formar píldoras se ensayó en los dos polímeros, mediante tres observadores entrenados independientes, cada uno de los cuales estaba familiarizado con este tipo de problema. Cada observador dispuso tres gotas de la emulsión a ensayar en la palma de su mano, después de lavarla concienzudamente para eliminar la suciedad u otros residuos que pudieran formar un núcleo de coagulación. Después, cada uno de ellos frotó la emulsión sobre la superficie, por un movimiento circular realizado con un dedo de la otra mano. La dispersión de poli-  
10           acrilato de etilo sin modificar formó píldoras rápidamente. El polímero de prueba preparado en este ejemplo fue frotado hasta sequedad sobre la palma de la mano por cada uno de los tres observadores, sin que se formaran píldoras.

15           Para su aplicación al cuero, se prepararon las tres formulaciones siguientes:

20           A. Se preparó una composición de revestimiento de base para estropajo, mezclando 20 partes de una dispersión de dióxido de titanio rutilo en agua (conteniendo 35% de  $TiO_2$  y aproximadamente 0,13% de poliacrilato sódico),  
25           6 partes de una dispersión acuosa que contenía 16% de una cera hidrocarbonada sulfonada, 25 partes de la dispersión de copolímero 85 AE/15 NVP, diluída hasta una concentración de sólidos del 25%, y 49 partes de agua.

30           B. Se preparó una composición de revestimiento de color para pulverización, mezclando 32 partes de la



mencionada dispersión de  $TiO_2$ , 6 partes de la mencionada dispersión de cera sulfonada, 42 partes de la dispersión de copolímero (diluída al 25%), 8 partes de una solución de caseína al 12% en agua amoniacal, y 12 partes de agua.

5 C. Se preparó una composición de revestimiento superior para pulverización, mezclando 30 partes de la mencionada dispersión de  $TiO_2$ , 9 partes de la mencionada dispersión de cera sulfonada, 23 partes de la dispersión de copolímero (diluída al 25%), 14 partes de la mencionada solución de  
10 caseína, 12 partes de una suspensión de 1 parte de gel de sílice en 11 partes de una solución acuosa que contenía aproximadamente 13% de una sal amónica de un copolímero de aproximadamente 85% de acrilato de etilo y aproximadamente 15% de ácido metacrílico, 3% de una sal amónica de un copolímero de anhídrido maleico/diisobutileno, 3% de terc-octil  
15 fenoxietanol, y 14 partes de agua.

Se prepararon tres formulaciones adicionales, designadas como A', B' y C', de la misma forma excepto en que la dispersión de copolímero 85 AE/15 NVP se reemplazó por  
20 una dispersión de poli(acrilato de etilo) (100 AE), diluída hasta el 25% de sólidos.

Se acabaron dos piezas de cuero curtido mediante vegetales, una por aplicación, en sucesión, de las formulaciones A, B y C, en este orden, y la otra por aplicación  
25 de las formulaciones A', B' y C', en este orden.

El "revestimiento de base para estropajo" se aplicó tomando un estropajo de fieltro normal usado para las formulaciones de revestimiento de cuero mediante estropajo, humedeciéndolo con la formulación, y después aplicándolo  
30 por la superficie de una tira de cuero de 20,5 cm de anchu

3 0 8 6 6 6



ra, cortada desde el espinazo hasta el vientre de una cara sin acabar de un cuero comercial. Después de la aplicación, se escurrió el exceso de fluido del estropajo sobre el costado del recipiente metálico que contenía la formulación.

5 Luego se usó el estropajo medio seco para nivelar el material sobre la superficie del cuero, y para enjugar el exceso. Durante esta última etapa de la operación se observó que había formación de píldoras con la formulación A' que usa la dispersión de poliacrilato de etilo, de tal forma  
10 que quedaron pequeños aglomerados esparcidos por la superficie del cuero. No se encontró tal formación de píldoras o aglomerados con la formulación A, que contenía el copolímero de N-vinil pirrolidinona.

Los cueros se secaron en una cámara calentada a  
15 50°C, durante 1 hora. Luego se pulverizó sobre ellos el revestimiento de color para pulverización, utilizando una pistola de pulverización a mano De Vilbis, a una presión de aire de 4,6 kg/cm<sup>2</sup>, y con una boquilla nº 306. Ambas formulaciones, B y B', se pulverizaron satisfactoriamente  
20 sin dificultades. Sin embargo, los aglomerados sobre el cuero revestido con poliacrilato de etilo (A' + B') se hicieron más perceptibles debido al aumento de material extra.

Los cueros se secaron durante la noche a temperatura ambiente. La mañana siguiente se comprimieron en una  
25 prensa hidráulica, bajo una placa metálica pulida y suave, a 65,6°C, usando una presión de 74 kg/cm<sup>2</sup>. Los aglomerados sobre el cuero revestido con poliacrilato de etilo eran todavía muy evidentes, aunque estaban alisados.

30 Después se pulverizaron los revestimientos superiores de forma similar a los revestimientos de color. De nuevo, los aglomerados sobre el cuero revestido con poliacrilato



de etilo (A', B' y C') se hicieron aún más evidentes, debido a los aumentos. Se secaron los cueros, y después se evaluaron sus características de rotura y aspecto, mediante un equipo de observadores entrenados. La rotura resultó ser comparable. Fue muy buena para ambos cueros. Sin embargo, el aspecto del cuero revestido con poliacrilato de etilo fue inferior, debido a los aglomerados de su superficie.

Se realizaron ensayos normalizados comparativos en los cueros revestidos.

Algunos ensayos mencionados en la tabla siguiente están descritos en las siguientes publicaciones:

1º. "Upholstery Leather: Industry Specifications and Standards," ("Cuero de tapicería: especificaciones y normas de la industria"), publicado por Upholstery Leather Group, Inc., 141 E. 44th Street, Nueva York 17, N.Y.

2º.- Journal of Research of National Bureau of Standards, volumen 42, pags. 481-497.

3º. Normas de fabricación de la Ford Motor Company, (Ford Motor Company Manufacturing Standards), Abril 1955, Ensayo NIFI-2-3, Especificación 3.11.

El ensayo está seguido de la designación 1º, 2º ó 3º, para indicar donde se puede encontrar la descripción. Los resultados fueron los siguientes:

Ensayo	Resultados	
	Poliacrilato de etilo	Copolimero AE/NVP
Taber (rueda CS-10, 500 g, 1000 ciclos) (3º)	G-	G
Wyzenbeek (30.000 frotamientos) (1º)	VG	VG
Scheiffer (6,8 kg, 2500 ciclos) (2º)	VG, VG-, VG-	E, E, E
Ensayo de bloqueo (3º)	Adhesión moderada, ningún daño	Ligera adhesión, ningún daño
Flexión Newark (50.000 flexiones) (1º)	E-, E-, VG	E-, E-, E-



308666

G = Bueno

VG = Muy bueno

E = Excelente

5 Por esto puede verse que el copolímero NVP fue com-  
parable, en todos los respectos, con el polímero de poli-  
acrilato de etilo, pero poseía mayor estabilidad cuando se  
frotaba con estropajo sobre el cuero, debido a una mejor  
adhesión a la superficie del cuero durante el procedimiento  
de frotamiento. Esto evitó la formación de aglomerados des-  
10 agradables a la vista, que estropeaban el aspecto del cuero  
revestido con dispersiones de poliacrilato de etilo y de  
los que se ha demostrado que, en las aplicaciones en la ma-  
quinaria de sazonar en las instalaciones de curtición, se  
acumulan en los cepillos e impiden la aplicación adecuada.

15

#### Ejemplo 2

Se acabó un cuero de la misma forma que en el Ejem-  
plo 1, usando un copolímero de 95% de AE y 5% de NVP. En  
aplicaciones reales al cuero no hubo evidencia de formación  
de píldoras. Se obtuvieron las mismas ventajas de aspecto  
20 que con el copolímero NVP usado en el Ejemplo 1. La flexión  
fue incluso mejor que la obtenida en el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

Se prepararon, igual que en el Ejemplo 1, dispersio-  
nes acuosas de los dos copolímeros siguientes:

25

AE/2-AEH/NVP = 80/10/10

AE/2-AEH/NVP = 87,5/2,5/10

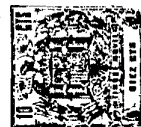
donde AE = acrilato de etilo;

2-AEH = acrilato de 2-etilhexilo; y

NVP = N-vinil-2-pirrolidinona.

30

Se hicieron formulaciones de estos dos copolímeros,



más el descrito en el Ejemplo 2, con un pigmento de dióxido de titanio, para formar una pintura a base de agua que tenía una relación pigmento/aglutinante igual a 3:2, y una concentración de pigmento, en volumen, de aproximadamente 30%. Después se usaron las tres pinturas para revestir con cada una de ellas cada una de las tres tablas ripia de cedro.

Se preparó una cuarta pintura a base de agua, de la misma forma, a partir de un polímero de latex acrílico del que se dispone en el comercio, y se pintó con ella una cuarta tabla ripia de cedro.

Se cortaron en dos mitades las secciones pintadas secas. Una mitad de cada sección se envolvió y almacenó en una cámara seca oscura, para evitar la decoloración. Las otras medias secciones se dispusieron en un recipiente de desecación sobre agua, y se almacenaron en una cámara calentada (55°C) durante 3 semanas. En este momento, la mitad de la cuarta tabla ripia, que se había almacenado en la cámara de temperatura elevada y gran humedad, mostró una extensa descoloración de la pintura, mientras que las otras presentaban mucha menos descoloración.

#### Ejemplo 4

Se prepararon formulaciones de los copolímeros descritos en los Ejemplos 1, 2 y 3, y de dos dispersiones comerciales de copolímero de acrilato de etilo/metacrilato de metilo, con un pigmento blanco, igual que en el Ejemplo 3; se ajustaron con agua y se pulverizaron sobre trozos separados de cuero pulido o anteado a mano, curtido con vegetales.

Los trozos de cuero se secaron en una cámara calen-

3 0 8 6 6 6



tada a 50°C durante 2 horas. Después se comprimieron en una prensa hidráulica bajo una placa de grano pleno, a 82,2°C, usando una presión de 74 kg/cm<sup>2</sup>.

5 Se pulverizó una mano de color blanco (un tipo comercial) sobre las primeras manos, y se secó durante 2 horas en la cámara caliente. Se pulverizó una mano superior transparente usual y se secó en la cámara caliente durante 16 horas.

10 Se obtuvieron tres grupos de muestras para la comparación de la eficacia de los revestimientos de base para evitar la descoloración. Un grupo se almacenó a oscuras, en una nevera, como control. Otro grupo se almacenó a 25°C en una atmósfera saturada de humedad. Un tercer grupo se almacenó a 50°C en una atmósfera saturada de humedad.

15

Después de 1 día de almacenamiento a 50°C, y después de 7 días de almacenamiento a 25°C, se sacaron, para su observación, las muestras respectivas. Se observó que los copolímeros de N-vinil-2-pirrolidinona eran extraordinariamente superiores a los copolímeros comerciales, para evitar la descoloración.

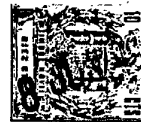
20

#### Ejemplo 5

Igual que en el Ejemplo 1, se preparó una dispersión acuosa de un copolímero de 55% de metacrilato de butilo, 5% de estireno, 5% de metacrilato de dimetilamino etilo, 20% de acrilato de butilo, y 15% de NVP. La dispersión de copolímero resultante se formuló con pigmento de dióxido de titanio, para formar una pintura a base de agua que tenía una relación pigmento/aglutinante igual a

25

30 3:2, y una concentración de pigmento, en volumen, igual a



aproximadamente 35%. La pintura se aplicó a las superficies exteriores de obra de albañilería y de madera, incluyendo laterales de pino de California. La pintura fue resistente a la descoloración resultante de la migración de taninos.

#### Ejemplo 6

(a) Se repitió el método del Ejemplo 5, con resultados similares, con una dispersión acuosa de un copolímero de 64% de acrilato de etilo, 10% de viniltolueno, 10% de NVP, 2,5% de N-metilolacrilamida, 1,5% de acrilamida, y 1% de ácido acrílico.

(b) La pintura preparada en la parte (a) se aplicó a paneles laterales, preparados a partir de cedros, pino de California, y aluminio, se secó en la atmósfera ambiente, y después se cocció durante 3 minutos a 150°C. Los revestimientos se adhirieron bien, y fueron duraderos y resistentes a la intemperie.

#### Ejemplo 7

Se repitió el método del Ejemplo 5, con resultados similares, con una dispersión acuosa de un copolímero de 60% de acrilato de etilo, 14% de acrilonitrilo, 10% de metacrilato de metilo, 5% de NVP y 11% de metacrilato de glicidilo.

#### Ejemplo 8

Se repitió el método del Ejemplo 5, con resultados similares, con una dispersión acuosa de un copolímero de 40% de acrilato de metilo, 25% de acrilato de butilo, 20% de viniltolueno, 10% de NVP, y 5% de N-metoximetil metacrilamida.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en

3 0 8 6 6 6

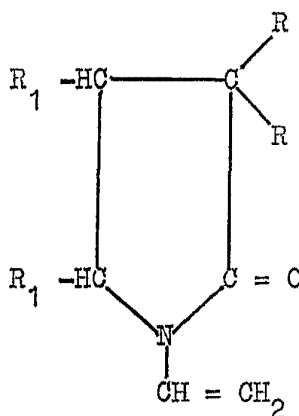


Estados Unidos de América el 30 de Enero de 1.964, bajo el número 341.401, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Un método para el acabado de un substrato sólido que comprende aplicar sobre él al menos un revestimiento de un polímero lineal insoluble en agua de un acrilato o de un metacrilato, caracterizado por el hecho de que dicho polímero tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden en el margen de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $+20^{\circ}\text{C}$ , y es un copolímero de 5 a 15% en peso de una N-vinillactama de la fórmula

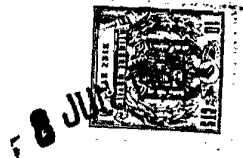


en la que R es hidrógeno o metilo, y  $\text{R}_1$  es hidrógeno, metilo o etilo, por lo menos un 50% en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en esteres de alcoholes ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ ) de ácido acrílico y esteres de alcoholes:



- (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>) de esteres metacrílicos, 0 a 5% en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente no saturado que contiene un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico, grupos amino, amida,
- 5 hidroxilo, glicídilo y ureido, y 0 a 30% en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, viniltolueno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.
- 10 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el substrato sólido que es revestido contiene tanino.
- 3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho substrato es madera o cuero.
- 15 4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que dicha N-vinil lactama es N-vinil-2-pirrolidinona.
- 5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por aplicar a un substrato
- 20 de cuero un revestimiento de un copolímero lineal insoluble en agua que tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden en el margen de -40°C a +5°C, de 5 a 15% en peso de N-vinil-2-pirrolidinona y 95 a 85% en peso respectivamente de al menos un éster de alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)
- 25 de ácido acrílico.
- 6.-Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por aplicar a un substrato de cuero un revestimiento de un copolímero lineal insoluble en agua que tiene una temperatura aparente de transición
- 30 ción de segundo orden en el margen de -40°C a +5°C, de

3 0 8 6 6 6



5 a 15% en peso de N-vinil-2-pirrolidinona, al menos 50% en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en esterres de alcoholes ( $C_1-C_{18}$ ) de ácido acrílico y esterres de alcoholes ( $C_4-C_{18}$ ) de ácido metacrílico, y hasta 5% en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente no saturado que contiene un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico, y grupos amino, amida, hidroxilo, glicidilo y ureido.

7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por aplicar a un substrato de cuero un revestimiento de un copolímero lineal insoluble en agua que tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden en el margen de  $-40^{\circ}C$  a  $+5^{\circ}C$ , de 5 a 15% en peso de N-vinil-2-pirrolidinona, al menos un 50% en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en esterres de alcoholes ( $C_1-C_{18}$ ) de ácido acrílico y esterres de alcoholes ( $C_4-C_{18}$ ) de ácido metacrílico, hasta 5% en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente no saturado que contiene un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en ácido carboxílico y grupos amino, amida, hidroxilo, glicidilo y ureido, y hasta un 30% en peso de por lo menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno, viniltolueno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

8.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por aplicar a un substrato de cuero un revestimiento de un copolímero lineal insoluble en agua que tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden en el margen de  $-40^{\circ}C$  a  $+5^{\circ}C$ , de 5 a 15% en peso de N-vinil-2-pirrolidinona y 85 a 95% en peso de

3 08666



al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en esteres de alcoholes ( $C_1-C_{18}$ ) de ácido acrílico y esteres de alcoholes ( $C_4-C_{18}$ ) de ácido metacrílico y, superpuesto a dicha capa, al menos un revestimiento de otro componente formador de película seleccionado del grupo que

5 consiste en esteres de celulosa y resinas de vinilo.

9.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por aplicar a un substrato que contiene tanino un revestimiento de un copolímero lineal insoluble en agua que tiene una temperatura aparente de transición de segundo orden en el margen de  $-40^{\circ}C$  a  $+20^{\circ}C$ , de 5 a 15% en peso de N-vinil-2-pirrolidinona y 85 a 95% en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en esteres de alcoholes ( $C_1-C_{18}$ ) de

10 ácido metacrílico.

15

10.- Un método para el acabado de un substrato sólido.

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

20 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

JUN 1955

Alberto de Ezaburu  
Por Poder



BG/.- M. C. C.