

381753

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION N.º C.	
CLASE	C-14
SUBCLASE	C

PATENTE DE INTRODUCCION

Le A 9806-Sp.

381753

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL ACABADO DEL CUERO.-



1970

Solicitante: FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

La presente invención se refiere a un procedimiento para el acabado del cuero por medio de dispersiones acuosas de copolímeros.

Es conocido, con vistas a conferir una capa de fondo a los cueros antes del acabado con

381753



los colores pigmentarios propiamente dichos, emplear productos de reacción de isocianatos con poliésteres en disolventes orgánicos, o incluso dispersiones acuosas de poliacrilatos sin emulsificante, que contienen al menos

5. 10 % de acrilamida en estado polimerizado. Por este tratamiento de la superficie del cuero se obtienen, incluso sobre cueros con solidez de grano media, un pliegue de grano fino, una superficie lisa y una buena resistencia a los rasguños.

10. Este procedimiento presenta sin embargo el inconveniente, en el caso en que se utilicen las dispersiones acuosas conocidas de polímeros, que con la consolidación del grano aparece un endurecimiento del cuero que excluye la utilización de los agentes conocidos para capas de fondo para ciertas calidades de cuero.

15.

En el empleo de preparaciones disueltas en disolventes orgánicos, a base de isocianatos, la fuerza adhesiva de la capa ulterior de recubrimiento disminuye fuertemente cuando el cuero que ha recibido una capa de fondo debe ser almacenado intermédicamente, por ejemplo durante el fin de semana.

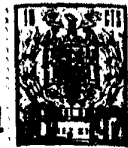
20.

Se acaba de descubrir un procedimiento de acabado del cuero por medio de dispersiones acuosas de copolímeros, que se caracteriza porque se utilizan copolímeros que contienen en la molécula del polímero un agrupamiento recurrente $-CO-NH-CH_2-NH-COOR_2$ en el que R_2 puede representar un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

25.

Por medio de los copolímeros utilizados según la invención se puede por una parte obtener una capa de fondo que consolida bien el grano, que no endurece el

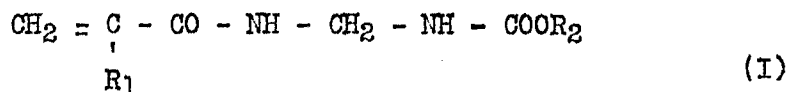
30.



cuero, que además no disminuye la fuerza adhesiva de las capas superiores de recubrimiento, incluso en el caso de almacenamiento prolongado antes del acabado ulterior y que da una excelente resistencia a los rasguños, lisura y uniformidad superficial al cuero acabado. Por otra parte se obtienen capas de recubrimiento no adherentes, que tienen un tacto flexible y solidez notables.

Se utilizan sobre todo dispersiones acuosas de copolímeros que contienen en estado polimerizado:

10. a) compuestos de fórmula general I



15. en la que R₁ representa hidrógeno o respectivamente R₁ y/o R₂ = alquilo que tenga de 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo que contenga de 5 a 7 átomos de carbono, aralquilo tal como bencilo, feniletilo, arilo tal como fenilo, naftilo,

20. b) monómeros elastificadores del grupo de las 1,3-diolefinas conjugadas que contengan de 4 a 6 átomos de carbono, ésteres de ácido acrílico que tengan de 1 a 20 átomos de carbono en el resto éster y ésteres del ácido metacrílico que tenga de 4 a 20 átomos de carbono en el grupo éster,

25. c) eventualmente otros monómeros copolimerizables por vía radicalar.

30. Compuestos de fórmula I son por ejemplo los ésteres amidometilen-carbámicos del ácido acrílico y metacrílico, como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos, butílicos, isobutílicos, ciclohexílicos, fenílicos, bencilícos. Se les puede preparar



14

por el procedimiento de la patente alemana nº 1.195.733.

- Tienen aquí una importancia particular los ésteres amidometilen-carbámicos del ácido acrílico y metacrílico que contienen como porción éster el resto de un alcohol alifático monovalente saturado que contenga de 1 a 4 átomos de carbono. Según una forma de realización preferida de la presente invención, se utilizan copolímeros que contienen en estado polimerizado los monómeros según la fórmula I a razón de 0,1 a 10 % en peso con relación al conjunto de los monómeros.
- 5.
- 10.

- Como constituyentes comonómeros elastificadores (b) se citarán para el grupo de las 1,3-diolefinas alifáticamente conjugadas que tienen de 4 a 6 átomos de carbono: butadieno-1,3, 2-metilbutadieno-1,3 2-clorobutadieno-1,3. Como ésteres acrílicos se citarán de preferencia los ésteres de alcoholes saturados alifáticos monovalentes que tengan de 1 a 20 átomos de carbono, como el acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de isobutilo, de dodecilo, de octadecilo, como ésteres metacrílicos se citarán de preferencia los ésteres de alcoholes saturados alifáticos monovalentes que tengan de 4 a 20 átomos de carbono, como el metacrilato de butilo, de isobutilo, de etilhexilo, de dodecilo, de octadecilo. Estos constituyentes monómeros elastificadores se utilizan de preferencia a razón de 70 a 99,9 % en peso con relación al conjunto de los monómeros.
- 15.
- 20.
- 25.

- Para la constitución de las dispersiones de copolímeros utilizadas según la invención se pueden emplear eventualmente otros monómeros (c) que contengan dobles enlaces copolimerizables por vía radicalar, entre los cuales se citarán: los ésteres metacrílicos con
- 30.



- restos alcohólicos inferiores (a saber de alcoholes que contengan 1 a 3 átomos de carbono), los ésteres vinílicos como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo o el benzoato de vinilo, los hidrocarburos insaturados como el etileno o el propileno, los hidrocarburos halogenados insaturados como el cloruro de vinilo y el 1,1-dicloroetileno, los compuestos aromáticos vinílicos como el estireno, el alfa-metilestireno o el viniltolueno, los ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados como el ácido acrílico o el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido fumárico o el ácido maléico, así como los derivados de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados como la acrilamida o la metacrilamida, el metacrilato de 2-hidroxi-propilo, el clorhidrato del metacrilato de 2-aminoetilo, la 2-vinilpiridina, la 2-metil-5-vinilpiridina, etc.
- 5.
- 10.
- 15.

Ofrecen un interés especial, en tanto que terceros constituyentes (c): estireno, acrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida, ácido acrílico y ácido metacrílico, acetato de vinilo y metacrilato de metilo, en caso dado la acrilamida y la metacrilamida deben emplearse en cantidades inferiores al 5 % con relación a los monómeros totales. Los restantes terceros constituyentes se utilizan de preferencia a razón de 0 a 29,9 % en peso con relación a los monómeros totales.

20.

La preparación de las dispersiones de copolímeros puede hacerse por procedimientos conocidos. Los monómeros citados se polimerizan por medio de catalizadores de polimerización corrientes formadores de radicales libres, en dispersión acuosa. En caso dado ha dado satisfacción la polimerización a valores de pH próximos

25.

30.

381753



- o inferiores a 7 y a temperaturas que no sobrepasan considerablemente los 50°C. Es posible sin dificultad, y este debe recogerse en la noción de copolimerización, efectuar la preparación de los polímeros en forma de una copolimerización por injertado o en bloques, en la que por tanto uno o varios de los monómeros se polimerizan a fondo con un prepolímero. Como emulsificantes se utilizan los compuestos conocidos de tipo aniónico y/o catiónico y/o no iónico. Se prefieren los sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos alifáticos en cantidades de 1 a 10 % en peso con relación a los monómeros totales, citando el sulfato de lorol, el sulfato de alcohol aleílico, los productos de esterificación sulfatados de productos de condensación de un alcohol graso o de una mezcla de alcoholes grasos con el óxido de etileno, los tauridos o N-metiltauridos de ácidos grasos, los alquil-sulfonatos de sodio que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, etc.

- Para el reglado del peso molecular se pueden emplear los reguladores de polimerización conocidos, tales como los alquil-mercaptanos o los disulfuros de alquilo. Igualmente es posible, por una variación correspondiente de la cantidad de activador y/o de la temperatura, influenciar la estructura de la cadena y la longitud de la cadena de las macromoléculas. Las dispersiones acuosas de copolímeros, sobre todo las que contienen 1,3-diolefinas en forma de polimerizado, se adicionan ventajosamente antes de su utilización con agentes denominados de estabilización, como por ejemplo productos de condensación de cresoles con el canfeno, el 2,6-di-t-butil-p-cresol, los productos de aralquilación de la difenilamina, el 2,2'-metilen-bis-(4-mé-

381753



- til-6-ciclohexilfenol), etc. La cantidad de los agentes de estabilización debe en este caso elevarse a 0,2 - 5 % en peso con relación a la porción 1,3-dieno de los copolímeros. Evidentemente se puede también añadir a las dispersiones acuosas de copolímeros otros agentes auxiliares conocidos, tanto de naturaleza con bajo peso molecular como de peso molecular elevado, para influenciar por ejemplo su viscosidad, su estabilidad, su tiempo de secado o su comportamiento, o también las propiedades de acabado del cuero. Además las dispersiones de copolímeros, que contienen 1,3-diolefinas en estado polimerizado, pueden también adicionarse con agentes de vulcanización como el azufre, las sustancias que proporcionan azufre, el disulfuro de tetrametiltiuramo, el óxido de zinc y los aceleradores o peróxidos orgánicos.
- 5.
- 10.
- 15.

- El acostamiento de fondo de los cueros con las dispersiones de copolímeros según la invención puede, según la capacidad de absorción de estos últimos, hacerse a mano, con brocha, con pistolete pulverizador o con la máquina de colar, o incluso con aparatos pulverizadores Airless. Se establece en caso dado por ensayos la cantidad a aplicar por m² que aporta el efecto de una buena consolidación del grano, de lisura superficial y de la resistencia óptima a los rasguños. Según el cuero, varía entre 10 y 30 g de sustancia seca de las dispersiones de copolímeros reivindicados por m² de cuero.
- 20.
- 25.

- Debe indicarse que para el reglado del poder de penetración de la materia de fondo se pueden añadir además de agentes humectantes o dispersantes corrientes de acabado, como los aceites para rojo turco, los emulsifi-
- 30.

381753



cantes aniónicos y no ionógenos, los disolventes orgánicos miscibles con agua como el alcohol etílico, el alcohol isopropílico y las dispersiones de ceras. Con vistas a colorear la materia de fondo se pueden emplear los colorantes en uso en el curtido del cuero e igualmente en menores cantidades, colorantes pigmentarios.

Un efecto particularmente favorable en lo que se refiere a la suavidad superficial se obtiene cuando el cuero, después de aplicar la capa de fondo, se lija aún una vez sobre una gran lijadora que opera sobre toda la superficie del cuero. A este efecto se utilizan ventajosamente papeles de lijar de granulación 400-900. Las dispersiones acuosas de polímeros según la invención convienen particularmente bien para este procedimiento, dado que, cosa sorprendente, por un simple secado a la temperatura ordinaria independientemente del valor del pH, y por tanto contrariamente a las dispersiones conocidas de copolímeros, se reticulan también en medio alcalino y dan de este modo filmes insolubles que no son ya termoplásticos.

Además presentan un excelente poder de penetración en el cuero e impiden, a despecho de una gran flexibilidad, el embadurnado en poco tiempo del papel de lija empleado, que le hace inutilizable y ocasionaría un gran desperdicio de dinero y de tiempo.

El secado de los enlucidos de fondo puede hacerse a temperaturas de 15 a 80°C, de preferencia de 20 a 50°C.

El resto del acabado de los cueros se hace según las indicaciones conocidas del procedimiento denominado al hierro con repasar, por ejemplo a temperaturas

38 1753



- de 15 a 80°C y de preferencia de 40 a 70°C, bajo presio-
nes de 50 a 200 atmósferas y con los colorantes pigmen-
tarios con o sin caseína en uso para este procedimiento,
las dispersiones de polímeros y las preparaciones con la
caseína o al colodión (cf. W. Grassmann, Handbuch für
5. Gerberei und Lederfabrikation, 1,961, tomo 3/1, páginas
866-881). En caso dado las dispersiones de copolímeros rei-
vindicadas pueden servir totalmente o parcialmente como
aglutinante polímero flexible en las capas de recubrimien-
to. Se pueden añadir, junto a los emulsificantes citados,
10. igualmente coloides protectores como los alcoholes polivi-
nólicos, los ésteres polivinílicos parcialmente saponifi-
cados, los éteres celulósicos, las sales de ácido poliacrí-
lico, la poliacrilamida, la polivinil-pirrolidona y otras
15. sustancias con efecto similar. Las dispersiones de copolí-
meros según la invención ejercen en caso dado una acción
deprimente sobre el pegado de las capas de recubrimiento
durante el repasado sobre la prensa hidráulica así como el
almacenamiento en montón y proporcionan acabados que tienen
20. un tacto flexible muy blando al mismo tiempo que excelentes
solideces, sobre todo en lo que se refiere a la resistencia
a los disolventes y a la resistencia al hierro caliente.

Las partes dadas en los ejemplos están expresa-
das en peso.

25. EJEMPLO 1

- Cuero de vaqueta curtido al cromo y post-cur-
tido, que se ha lijado dos veces con papel 240, se trata
con pistolete Airless con 20 g por m² de la carga siguiente:
100 g de aceite para rojo turco
30. 150 g de un derivado comercial obtenido a partir de un mol



de nonilfenol y de 10 a 20 moles de óxido de etileno y de éter monoetílico de glicol

300 g de agua

5. 300 g de una dispersión acuosa de copolímero al 40 % tal como la descrita más adelante.

Tras la aplicación, se hacen pasar los cueros a través de un canal de secado fuértemente ventilado, pero no calentado, a una temperatura de 15-30°C, cuya longitud en metros corresponde a la velocidad de la banda del aparato aplicador por minuto. Tras haber recorrido el canal de secado, los cueros, en estado aún apretado, se colocan en montón. No se comprueba pegado de los cueros entre sí en la pila. Tras 12 a 24 horas los cueros se lijan sobre una lijadora con papel 600.

15. Las aplicaciones siguientes se ejecutan entonces según las instrucciones dadas en W, Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, (1.961), tomo 3/1, páginas 878-881, tabla 12, para el acabado al hierro del box lijado. Se obtiene un cuero muy flexible con buena solidez de grano, que tiene una superficie suave, una fina disposición de grano y capas de recubrimiento fuértemente adherentes.

20. La dispersión de copolímero utilizada se prepara como sigue: en un autoclave en Va se añade una solución de 1240 partes de sulfato de alcohol aleílico, 135 partes de N-metiltaurido de ácidos grasos que tengan de 14 a 18 átomos de carbono en la cadena de ácidos grasos, 135 partes de pirofosfato sódico, 412,5 partes de metacrilamida y 150 partes de metacrilamidometilen-carbanato de etilo en 36.500 partes de agua.

25. 30. etilo en 36.500 partes de agua.



- Se calienta a 45°C y se añade al mismo tiempo que se agita una mezcla de 2365 partes de acrilato de etilo, 2255 partes de acrilato de butilo, 660 partes de acrilonitrilo y 110 partes de ácido acrílico en el autoclave y se activa por adición de 14 partes de piro-sulfito sódico disuelto en 500 partes de agua y 138 partes de persulfato potásico disueltas en 3000 partes de agua.
5. Tras 3 horas, se añade una mezcla de 9460 partes de acrilato de etilo, 9020 partes de acrilato de butilo, 2640 partes de acrilonitrilo y 440 partes de ácido acrílico, en el espacio de 3 horas suplementarias, a continuación se obtienen, tras 4 horas más, una dispersión acuosa al 40 % de copolímero.

EJEMPLO 2

15. En lugar de dispersión de copolímero descrita en el ejemplo 1 se utiliza, en las condiciones del ejemplo 1, la dispersión obtenida de la manera siguiente: se disuelven 275 partes de metacrilamida, 275 partes de metacrilamidometilen-carbamato de butilo, 1100 partes de parafina-sulfonato que tenga de 12 a 18 átomos de carbono y 100 partes de N-metiltaurido de ácidos grasos que tengan de 14 a 18 átomos de carbono en la cadena de ácidos grasos, en 40.000 partes de agua y se añade la solución en un autoclave en VA. Se calienta, al mismo tiempo que se agita, a 50°C, se introducen 200 partes de persulfato potásico y se añade a continuación en porciones una mezcla
20. de 11.000 partes de acrilato de etilo, 11.550 partes de acrilato de butilo, 1.100 partes de metacrilato de metilo, 1.100 partes de ácido acrílico y 2.200 partes de acrilonitrilo. Tras 10 horas en total, el rendimiento en polí-
- 25.
- 30.

38 1753



1970

mero es aproximadamente del 100 %.

Tras el acabado, se obtiene un cuero flexible y con grano bien consolidado, que posee una superficie lisa y suave, una disposición fina del grano y que tienen capas de recubrimiento fuertemente adherentes.

5.

EJEMPLO 3

En lugar de la composición de monómeros empleada en el ejemplo 1, se utilizan los monómeros siguientes, en las condiciones del ejemplo 1, para la preparación de la dispersión. La dispersión obtenida se emplea en las condiciones del ejemplo 1.

10.

11.000 partes de acrilato de etilo, 12.100 partes de acrilato de butilo, 550 partes de ácido acrílico, 2750 partes de acrilonitrilo, 550 partes de acrilamida y 550 partes de metacrilamidometilen-carbarnato de fenilo. A una temperatura de polimerización de 50°C, se obtienen, tras 12 horas en total, un rendimiento en polímero de aproximadamente 100 %.

15.

Tras el acabado se obtiene un cuero flexible con grano bien consolidado, que tiene una superficie lisa y suave, una fina disposición de grano y capas de recubrimiento fuertemente adherentes.

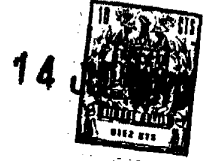
20.

EJEMPLO 4

Una carga de colorantes pigmentarios obtenida a partir de 100 partes de una mezcla acuosa de colorantes pigmentarios (cf. W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation (1.961), tomo 3/1, página 834, líneas 14-20), 50 partes de un aglutinante comercial a base de caseína (cf. W. Grassmann Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation (1.961), tomo 3/1, página 826, receta 1)

25.

30.



- 10 partes de aceite para rojo turco
500 partes de agua y
200 partes de la dispersión acuosa al 40 % de copolímero descrita anteriormente, se aplica por medio de una brocha, de un pulverizador o de un aparato de colada sobre cuero de vaqueta curtido al cromo, post-curtido y lijado. La aplicación se repite 2 a 3 veces hasta recubrimiento suficiente del cuero. Tras secado a 20-60°C de las capas de recubrimiento, se aplica un apresto corriente a base de albúmina, que se puede en caso dado fijar con una solución acuosa al 10 % de formaldehído por aplicación con pulverizador. El acabado obtenido, absolutamente resistente al envejecimiento, se distingue por un tacto particularmente flexible, agradable y no adherente, una buena disposición del grano y solidez notables.
15. La dispersión de copolímero empleada se prepara como sigue: en un autoclave en VA se introduce de antemano la solución de 27 partes de sulfato de alcohol aleílico, 3 partes de piro-sulfato sódico, 3 partes de N-metiltaurido de ácidos grasos cuyo ácido graso tenga de 14 a 18 átomos de carbono y 0,3 partes de piro-sulfito sódico en 900 partes de agua y se añade, al mismo tiempo que se agita, a 45°C 20 % de la mezcla siguiente de monómeros: 246 partes de acrilato de etilo, 240 partes de acrilato de butilo, 60 partes de acrilonitrilo, 12 partes de ácido acrílico, 12 partes de metacrilamida y 30 partes de acrilamidometilen-carbarnato de etilo. A continuación se activa por adición de 3 partes de persulfato potásico y se añade, tras declive de la reacción, la mezcla restante de los monómeros en porciones. Tras aproximadamente 10 horas la polimerización ha terminado y la dis-
- 20.
- 25.
- 30.

381753



persión de copolímero es del 40 %.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones 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 Introducción por 10 años en España sobre: Procedimiento para el acabado del cuero; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

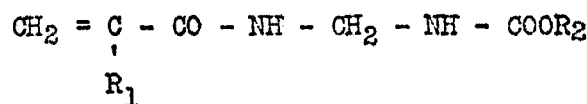
1.- Procedimiento para el acabado del cuero, por medio de dispersiones acuosas de copolímeros, caracterizado porque comprende aplicar dispersiones de copolímeros sobre el cuero, que contienen el agrupamiento recurrente
 15. -CO-NH-CH₂-NH-COOR₂ en la molécula polímera, pudiendo ser R₂ un resto alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican dispersiones acuosas de copolímeros que contienen en estado polimerizado

20.

a) compuestos de fórmula general I



en la que R₁ es hidrógeno o respectivamente R₁ y/o R₂ significan alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo que tenga de 5 a 7 átomos de carbono, aralquilo tal como bencilo, feniletilo, arilo tal como fenilo, naftilo,

25.

b) monómeros elastificadores del grupo de las 1,3-diolefinas conjugadas que tengan de 4 a 6 átomos de carbono, ésteres del ácido acrílico con 1 a 20 átomos de carbono en el resto éster y ésteres del ácido metacrílico con 4 a 20 átomos de

30.

381753, 14 JUL 1970



carbono en el agrupamiento éster, y

c) eventualmente otros monómeros copolimerizables por vía radicalar.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican dispersiones acuosas de copolímeros que contienen en estado polimerizado:

10. a) 0,1 a 10 % en peso de al menos un compuesto de fórmula general I, en la que R_1 representa hidrógeno o un radical metilo y R_2 un grupo alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono o el resto fenilo,

b) 70 - 99,9 % en peso de al menos un éster del ácido acrílico que tenga de 1 a 20 átomos de carbono en el agrupamiento éster y

15. c) 29,9 - 0 % en peso de al menos un monómero del grupo consistente en estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, acrilamida y metacrilamida, con, como restricción, que en caso de utilización de acrilamida o de metacrilamida, la cantidad debe estar comprendida por debajo de 5 % en peso con relación a los monómeros totales.

20.

4.- Procedimiento para el acabado del cuero; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUL 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
I. GOMEZ ACEBO Y MODEY
n.º Firmado: F. Hernández Ruiz