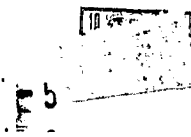


71-27-SPA  
EX-VB-II



**404901**

nº 404.901

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia,  
Pensilvania 19105, U.S.A., relativa a:

"METODO DE RECUBRIR CUEROS Y ANALOGOS"

=====

Inventores: Bjorn Eric Larsson y Stanley LeSota

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
160.178 de fecha 6 julio 1971.

- 2 -  
404901

Int. Cl.: C14C, D06N
----------------------



1972

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un método de recubrir cueros y análogos, tales como substitutos de cueros. - - -

- El acabado comercial del cuero implica usualmente
5. la aplicación consecutiva de uno o más recubrimientos de acabado. El primer recubrimiento de acabado se denomina normalmente "recubrimiento de base" y, de manera general, se aplica al cuero para proporcionar una base para la buena adherencia al cuero de los siguientes recubrimientos de acabado
  10. y para recubrir, rellenar u ocultar imperfecciones de la superficie del cuero. Este recubrimiento de base está, en general, pigmentado, es muy flexible y es seguido por recubrimientos de acabado más duros para mejorar las propiedades de resistencia al desgaste del cuero. Muchos de los adhesivos resinosos actualmente utilizados en formulaciones
  15. de recubrimientos de base son deficientes por lo que se refiere a ciertas propiedades. Por ejemplo, cuando el cuero al cual se ha aplicado un recubrimiento de base es sometido a una operación de planchado o gofrado, el recubrimiento de
  20. base puede pegarse a la placa o plancha de gofrado. Si se añaden ceras o caseína a las formulaciones para mejorar su desprendimiento de la placa, se reduce de forma usualmente importante la resistencia al agua del recubrimiento de base.



JUL. 1972

404901

Además, muchos de los recubrimientos de base conocidos están faltos de una resistencia aceptable a los solventes. Así, sería deseable tener formulaciones de recubrimientos de base tanto con buenas propiedades de desprendimiento de las placas como de resistencia al agua, así como con mejores propiedades de resistencia a los solventes y de flexibilidad. - - - - -

Según la invención se provee un método de recubrir cueros y análogos, tales como substitutos de cueros, caracterizado porque comprende aplicar al cuero o análogo una composición de recubrimiento que comprende un polímero de una carga monomérica que contiene de 0,5 a 5% en peso de acroleína y de 1 a 25% en peso de uno o más ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados, siendo la cantidad de polímero aplicada de 1 a 5 libras por mil pies cuadrados (aprox., de 4,8 a 24 g/m<sup>2</sup>) de cuero o análogo, y secar el cuero o análogo así recubierto. - - - - -

La carga monomérica utilizada en la preparación de los polímeros utilizados según la invención puede contener adicionalmente hasta 98,5% de uno o más ésteres alquílicos en C<sub>1</sub> a C<sub>24</sub> de ácido metacrílico y/o uno o más ésteres alquílicos en C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> de ácido acrílico. - - - - -

Los polímeros preferidos utilizados según la invención son aquéllos en que la carga monomérica incluye acroleína dentro de los límites de 1 a 4% en peso; el ácido dentro de los límites de 1 a 10% en peso; el metacrilato,



1972

# 404901

si lo hay, dentro de los límites de 8,5 a 50% en peso; y el acrilato, si lo hay, dentro de los límites de 20 a 90% en peso. - - - - -

5. La invención aplica también composiciones de recubrimiento que contienen los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo en dispersión acuosa o en solución. Las composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención pueden formularse de modo que tengan buenas características de desprendimiento de las placas, de resistencia al agua y/o de resistencia a los solventes. - - - - -

10. El componente polimérico de las composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención puede ser una mezcla de uno o más polímeros que contengan unidades monoméricas ("mers") de acroleína y de ácido carboxílico no saturado con uno o más polímeros que no contengan unidades monoméricas de acroleína. Preferentemente, tales mezclas contienen de 0,5 a menos de 5% de unidades monoméricas de acroleína, basado en el contenido total de polímero, y más preferentemente de 1 a menos de 5% en peso. - - - - -

15. Por "substitutos de cuero" se designan cualesquiera materiales sintéticos útiles como substitutos de cuero, tales como materiales poroméricos u otros materiales plásticos. - - - - -

20. Se hallan incluidos entre los ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicamente no saturados que pueden utilizarse

25.

404901



1972

5. en la formación de los polímeros utilizados según la invención, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido cinámico y ácido mesacónico. Pueden también utilizarse mezclas de estos ácidos. - - - - -

10. Se hallan incluidos entre los ésteres alquílicos en  $C_1-C_{24}$  de ácido metacrílico, que pueden utilizarse en la formación de los polímeros empleados según la invención, el metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de amilo, metacrilato de isoamilo, metacrilato de t-amilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilbutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de miristilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de estearilo y similares. Pueden también utilizarse mezclas de estos ésteres.

15. Preferentemente se utiliza en la preparación de los polímeros utilizados según la invención un éster alquílico en  $C_1-C_4$  de ácido metacrílico o una mezcla de ésteres alquílicos en  $C_1-C_4$  de ácido metacrílico. Más preferentemente, los polímeros contendrán aproximadamente de 10 a 45% en peso de unidades de éster de ácido metacrílico. - - - - -

20.

25.

Se hallan incluidos entre los ésteres alquílicos en  $C_1-C_8$  de ácido acrílico que pueden utilizarse en la for

404901



1972

- mación de los polímeros empleados según la invención el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de t-amilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo y similares. Pueden también utilizarse mezclas de estos ésteres. Preferentemente se usa en la preparación de los polímeros utilizados según la invención un éster alquí-
5. lico en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido acrílico o una mezcla de ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácido acrílico. Más preferentemente, los polímeros contendrán aproximadamente de 40 a 88,5% en peso de unidades de éster de ácido acrílico. Los polímeros utilizados según la invención pueden contener, si así se de-
10. sea, monómeros vinílicos adicionales, preferentemente monómeros acrílicos. - - - - -
- 15.

Los polímeros utilizados según la invención pueden prepararse por medio de las distintas técnicas de polimerización en emulsión. Los agentes emulsionantes o dispersantes que pueden utilizarse para preparar las emulsiones monoméricas antes de la copolimerización o añadirse a las dispersiones del polímero después de la polimerización pueden ser de tipo aniónico, catiónico o no iónico o puede utilizarse una mezcla de dos de los tipos. - - - - -

- 20.
25. Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen los sulfatos de alcoholes grasos superiores, tales como laurilsulfato sódico, sulfonatos alquilarílicos, por

404901



ejemplo sulfonatos isopropilbencénicos de sodio o potasio, o sulfonatos isopropilnaftalénicos, alquilsulfosuccinatos superiores de metales alcalinos, por ejemplo octilsulfosuccinato sódico, N-metil-N-palmitoiltaurato sódico, oleilisotionato sódico, sales de metales alcalinos de sulfatos o sulfonatos alquilarilpolietoxietanólicos, por ejemplo sulfato t-octilfenoxipolietoxietílico de sodio que tenga de 1 a 5 unidades oxietileno. - - - - -

10. Los agentes catiónicos de dispersión adecuados incluyen cloruros de Laurilpiridinio, acetato de cetildimetilamina y cloruros de alquildimetilbencilamonio en los cuales el grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono, tales como cloruro de octilo, decilo, dodecilo u octadecilo, de t-octilfenoxietoxietoxidimetilbencilamonio. - - - - -

15. Los agentes dispersantes no iónicos adecuados incluyen los siguientes: alquifenoxipolietoxietanoles que tengan grupos alquilo de aproximadamente 7 a 18 átomos de carbono y de 6 a 60 o más unidades oxietileno, tales como heptilfenoxipolietoxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, nonilfenoxipolietoxietanoles, dodecilfenoxipolietoxietanoles y similares; derivados polietoxietanol de fenoles alquílicos enlazados con metileno; agentes que contengan azufre tales como los preparados por condensación de 6 a 60 o más moles de óxido de etileno con nonil, dodecil, tetradecil, t-dodecilmercaptanos y otros mercaptanos similares o con alquiltiofenoles que tengan grupos alquílicos de 6 a 15 átomos de carbono;

20.

25.



404901

- derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como láuricos, mirísticos, palmíticos, oleícos y similares o mezclas de ácidos tales como los hallados en aceites de resina que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno por molécula; condensados análogos de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga, tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico o cetílico, derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como láurico, mirístico, palmítico, oleíco y similares o mezclas de ácidos tales como los que se hallan en aceites de resina que contienen de 6 a 60 unidades oxietileno por molécula; condensados análogos de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga tales como alcoholes octílico, decílico, laurílico o cetílico, derivados de óxido de etileno de compuestos polihidroxi eterificados o esterificados que tengan una cadena hidrocarbúrica hidrófoba, tales como monoestearato de sorbitán que contienen de 6 a 60 unidades oxietileno, etc.; también condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga o de cadena ramificada, tales como dodecilamina, hexadecilamina y octadecilamina, que contengan de 6 a 60 grupos oxietileno; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno que comprendan una sección hidrófoba de óxido de propileno combinada con una o más secciones hidrófilas de óxido de etileno. - - - - -

25. Las emulsiones polimerizables pueden prepararse a temperaturas de 0°C a aproximadamente 100°C, pero las temperaturas hacia el centro de estos límites son generalmente preferidas. Se recomiendan catalizadores peroxídicos de ra-

404901



dicales libres, particularmente sistemas catalíticos del tipo redox. Tales sistemas, como es bien conocido, son combinaciones de agentes oxidantes y de agentes reductores tales como una combinación de persulfato potásico y de metabisulfito sódico. Otros agentes peroxídicos adecuados incluyen

5. las "persales" tales como los persulfatos y perboratos de metales alcalinos y de amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido de ter-butilo e hidroperóxido de cumeno, y ésteres tales como perbenzoato de ter-butilo. Otros agentes reductores incluyen tiosulfatos, hidrosulfitos y aminas terciarias, solubles en agua, tales como trietanolamina, tiourea y las sales, tales como los sulfatos, de metales que sean capaces de existir en más de un estado de valencia tales como cobalto, hierro, níquel y cobre. El método más conveniente de preparar las dispersiones de copolímeros comprende agitar una suspensión o una emulsión acuosa de la mezcla de monómeros copolimerizables y la combinación catalítica redox a temperatura ambiente sin la aplicación de calor externo. La cantidad de catalizador puede variar pero por cuestiones de eficacia se recomienda una cantidad de agente peroxídico de 0,01% a 3,0%, basado en el peso de los monómeros, y proporciones iguales o inferiores del agente reductor. De esta forma, es posible preparar dispersiones que contienen tan poco como 1% y tanto como 60% o más del copolímero resinoso en una base en peso. Sin embargo, es más práctico y por lo tanto se prefiere producir dispersiones que contengan aproximadamente de 30% a 50% de sólidos de resina. - - - - -

10.

15.

20.

25.



404901

- Si se desea, puede utilizarse un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del polímero obtenido por el proceso de polimerización en emulsión en proporción con la cantidad de agentes de transferencia de cadena utilizada, pudiendo ser, éstos, uno o más de los siguientes: alquiltercaptanos de cadena larga, tales como por ejemplo t-dodecilmercaptano; alcoholes tales como isopropanol, isobutanol, alcohol laurílico o alcohol t-octílico,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  y  $\text{CBrCl}_3$ . En general puede utilizarse de 0 a aproximadamente 3% en peso basado en el peso de la carga monomérica, del agente de transferencia de cadena. - - -
- 5.
- 10.

- Preferentemente se introduce un pigmento en la composición de recubrimiento y la cantidad de pigmento introducida puede ser de aproximadamente 10% a 150% en peso del polímero. En general, el pigmento se dispersa primero en agua (a una concentración de aproximadamente 10% a 70%) por medio de un agente dispersante no iónico o aniónico o una mezcla de ambos de sus tipos. Puede utilizarse cualquiera de los agentes dispersantes mencionados anteriormente.
- 15.
- 20.
- 25.
- Además, puede incluirse una pequeña cantidad de un coloide protector para espesar y/o estabilizar la suspensión e impedir que el pigmento se seque o fragüe. Los ejemplos de tales coloides incluyen metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, alcohol polivinílico, alginatos sódico, potásico o amónico, sales amónicas o de metales alcalinos de homopolímeros y copolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico y similares, tales como poliacrilato amónico, sales amónicas de copolímeros de esti

404901



1972

reno y ácido maleico, metacrilato sódico, etcétera. - - - -

5. La composición de recubrimiento que contiene el polímero o copolímero con o sin un pigmento dispersado o suspendido en la misma puede aplicarse al cuero o al sustituto de cuero con una concentración de sólidos de 10% a 50% (incluyendo el peso de polímero y pigmento, si los hay). Puede aplicarse por medio de cualquier equipo adecuado tal como con brocha, restregado, recubrimiento por inmersión o pulverización sobre el substrato. La cantidad de un copolímero aplicado sobre el substrato varía ampliamente con el tipo de cuero y el acabado final deseado. - - - - -

15. Para los mismos objetivos, el cuero producto que lleva el recubrimiento simple obtenido de la aplicación de la composición de recubrimiento utilizada según la invención con o sin pigmento puede servir como producto acabado adecuado. Por ejemplo, éste puede ser el caso cuando se desea sólo impartir una superficie hidrófuga al cuero y el polímero aplicado por medio de la dispersión acuosa es de carácter altamente hidrófobo. - - - - -

20. Sin embargo, dado que el recubrimiento de base es frecuentemente muy flexible, se aplican frecuentemente uno o más recubrimientos de acabado subsiguientes que son más duros y proporcionan mejores propiedades de resistencia al desgaste que las que se obtendrían con el recubrimiento de base sólo. Después de que se ha aplicado el recubrimiento (o los recubrimientos) de base, puede aplicarse un recubri-

25.

404901



1972

- miento (opcional) de planchado, frecuentemente una laca nitrocelulósica o una emulsión de lacas plastificadas con o sin adición de pigmento, resina o tinte y un recubrimiento de acabado final, que también es frecuentemente una emulsión de laca de nitrocelulosa o lacas con o sin adición de pigmentos, resinas o tintes. Pueden utilizarse también otros formadores de películas resistentes, tales como vinilos, butiratos de acetato de celulosa, propionatos de acetato de celulosa y otros formadores de películas celulósicas y poliuretanos, ventajosamente como recubrimientos finales de acabado del cuero. Puede aplicarse cualquier composición adecuada de laca, tal como las que comprenden como material de formación de la película un polímero de adición de vinilo, acrílico o de tipos similares, un derivado de celulosa tal como ésteres de ácidos orgánicos de nitrocelulosa o celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa o similares. Pueden utilizarse tanto las lacas diluibles con solventes, incluyendo sistemas multicomponentes reactivos disueltos en solventes, tales como poliuretanos, como las emulsiones, diluibles en agua o solventes, de laca-agua. Las lacas pueden comprender un plastificante si el agente de formación de película mismo no es adecuadamente flexible. Cuando se aplica un recubrimiento final único de laca sobre el recubrimiento obtenido de la dispersión polimérica acuosa puede ser transparente, puede hallarse convertido en opaco por una carga u otro agente adecuado, tal como estearato aluminico similar al jabón, insoluble al agua, o sílices, o puede hallarse coloreado con un pigmento
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



UL. 1972

404901

- blanco o adecuadamente coloreado. Preferentemente se aplican por lo menos dos recubrimientos finales de laca en sucesión sobre el recubrimiento obtenido de la composición utilizada según la invención. Cuando se aplican dos de tales
5. recubrimientos de laca, el primero está preferentemente pigmentado para aumentar el color y el grado de cubrición obtenidos por el pigmento, si lo hay, aplicado por el recubrimiento utilizado según la invención y el segundo recubrimiento de laca es preferentemente transparente o simplemente convertido en opaco para proporcionar el brillo o la uniformidad deseados en la superficie final. - - - - -
- 10.

- Cada uno de los recubrimientos aplicados en sucesión debe secarse antes de que se aplique cualquier recubrimiento posterior y el secado puede efectuarse como anteriormente a temperatura ambiente normal en la atmósfera ambiente o a temperaturas algo elevadas de hasta 50°C. - - - - -
- 15.

- Si se desea, el cuero puede ser planchado o gofrado después de que el recubrimiento aplicado por el proceso de recubrimiento de la invención se ha secado sobre el cuero y antes de que se apliquen los sucesivos recubrimientos de laca, o bien el gofrado puede aplicarse en cualquier momento después de que se hayan aplicado los sucesivos recubrimientos pero preferentemente antes de que se aplique el último recubrimiento o recubrimiento final. En todos los casos, tal gofrado debe aplicarse al cuero recubierto en un estado seco. El planchado del cuero, en el cual el cuero se calienta hasta 225°F (aprox., 107°C) o más y se somete a
- 20.
- 25.



1972

404901

presiones de hasta 300 tons por pulgada cuadrada (aprox., 420 kg/mm<sup>2</sup>) o más puede utilizarse para alisar el cuero o para grabar la superficie del cuero con un dibujo ya sea de grano natural o artificial tal como el grano o dibujo animal. El planchado se realiza frecuentemente liso en el cuero recubierto con la base y puede dejarse liso o texturizarse después del recubrimiento de planchado. La naturaleza exacta de las operaciones y su secuencia pueden variar en gran manera. - - - - -

5.

10.

Los pigmentos que pueden emplearse en el recubrimiento incluyen negros de carbón, óxido rojo de hierro, verde de cromo, naranja de cromolibdato, ftalocianinas, tales como ftalocianina de cobre, bióxido de titanio, litopón, amarillo de cromo, azul ultramarino, cadmio rojo, cadmio amarillo, tonalizadores orgánicos y lacas colorantes. -

15.

20.

Las composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención pueden también contener amoníaco o una amina orgánica poliprimaria, tal como 1,2-etilendiaminapolialquilaminas, incluyendo dietilentriamina, trietilentetramina y similares, 1,6-hexametilendiamina, hidracina, 1,8-diamino-p-metano y similares. La concentración de amoníaco o de amina en las composiciones dependerá del grado de reticulación que se desee y prácticamente puede utilizarse cualquier relación de aldehído a amina en la composición que dará un cuero acabado que tenga un equilibrio adecuado de propiedades físicas y de aspecto estético. De manera general, la relación de grupos reactivos de amina primaria con res-

25.

404901



5. pecto a los grupos reactivos de aldehído en la composición será de aproximadamente 0 a aproximadamente 10:1 y preferen-  
 temente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1. Sólo las aminas volátiles tales como amoníaco pueden utilizarse en exceso y en este caso puede utilizarse un gran exceso de la amina, dado que este exceso puede volatilizarse durante el secado. - - - - -

10. Las composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención, con adición de amina o sin adición de amina, pueden endurecerse o curarse por secado a temperatura ambiente o por ligero calentamiento a aproximadamente 80°C. Un método preferido de secado es calentar el cuero tratado en un horno a una temperatura de aproximadamente 45 a 60°C durante hasta aproximadamente una hora y luego secar al aire el cuero a temperatura ambiente durante la noche. Aunque  
 15. puede realizarse un secado menos perfecto entre aplicaciones secuenciales de la composición de recubrimiento de base, es usualmente deseable un secado más completo después de la aplicación del recubrimiento de base final y antes  
 20. del planchado para garantizar un buen desprendimiento de las placas. - - - - -

25. Dado que muchos de los pigmentos y otros componentes auxiliares utilizados en general en composiciones de recubrimiento de base no son físicamente estables a bajo pH, las composiciones utilizadas según la invención se formulan en general con un pH de aproximadamente 7 a 10 y preferentemente de aproximadamente 9 a 10. La neutralización de los



U.L. 15/1

404901

polímeros utilizados según la invención en dispersión acuosa puede lograrse por medio de la adición de amoníaco u otra amina orgánica adecuada, tal como dimetilaminoetanol o trietilamina. - - - - -

- 5. Las composiciones de recubrimiento utilizadas según la invención pueden contener, además de un pigmento, cualquiera de los otros auxiliares comúnmente utilizados en las composiciones de tratamiento de cueros, incluyendo desespumadores, aditivos de desprendimiento de las placas, cargas, agentes para dar opacidad, agentes niveladores, agentes espesantes, conservadores, estabilizantes, antioxidantes, antiozodantes y similares. - - - - -
- 10.

- 15. Las composiciones de recubrimiento de base utilizadas según la invención se formulan usualmente de forma que tengan una buena vida en frasco cuando se formulan con pigmentos y otros auxiliares y cuando se formulan con un reticulador amínico. Sin embargo, es en general ventajoso dejar que la composición de recubrimiento de base formulada permanezca durante por lo menos aproximadamente 1/2 a 2 horas antes de su aplicación al cuero o al substituto del cuero. Pueden utilizarse algunas composiciones formuladas incluso varios días después de la formulación. - - - - -
- 20.

- 25. Los polímeros preferidos utilizados según la invención dan composiciones de recubrimiento que pueden endurecerse o curarse a temperatura relativamente baja y pueden formularse con un pH relativamente alto al cual son relati-

404901



1972

vamente estables los pigmentos, si los hay, y los otros componentes auxiliares utilizados en la formulación. - - - - -

- Las composiciones de recubrimiento de base utilizadas según la invención pueden combinar la funcionalidad aldehído y la funcionalidad ácido en la misma composición sin que se dé, inesperadamente, una interacción interferente importante entre estos dos grupos. Las propiedades útiles de la funcionalidad aldehído incluyen la capacidad de endurecerse a temperaturas bajas y la reactividad con diaminas.
5. Las propiedades útiles de la funcionalidad ácido incluyen buena estabilidad mecánica, adherencia y dispersabilidad de los pigmentos. El componente ácido no debe sobrepasar el 25% en peso del polímero puesto que hace que el polímero resulte desventajosamente sensible al agua. - - - - -
10. El cuero recubierto con las composiciones de recubrimiento de base preferidas, utilizadas según la invención, puede tener una o más de las siguientes propiedades: satisfactorio desprendimiento de las placas, sin necesidad de añadir ceras ni caseína, que pueden perjudicar la resistencia del cuero al agua, capacidad de resistir el planchado en caliente, una propiedad de la que carecen la mayor parte de las composiciones de recubrimiento de base termoplásticas de las distintas técnicas anteriores, satisfactoria resistencia al agua incluso en presencia de pigmentos caseinados y buena flexibilidad Bally, esto es, resistencia del cuero y del recubrimiento acabado al deterioro con la flexión repetida, y un equilibrio satisfactorio de propieda
15. 20. 25.



1972

404901

des físicas y de aspecto estético. Las formulaciones de recubrimiento de base preferidas, utilizadas según la invención, particularmente las que comprenden amoníaco o una amina primaria, presentan buena resistencia a los solventes y por lo tanto son útiles con recubrimientos finales basados en solventes, tales como sistemas poliuretánicos reactivos.

Los polímeros preferidos, utilizados según la invención, pueden también utilizarse en la formación de películas, recubrimientos para papel, textiles, madera, plásticos, metal y similares, aglomerantes para géneros no tejidos, adhesivos y similares. - - - - -

Se ilustran a continuación algunas realizaciones preferidas de la invención por medio de los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes lo son en peso y todas las temperaturas en grados centígrados, a menos que se indique de otra forma. - - - - -

Ejemplo 1

El siguiente ejemplo ilustra una preparación típica de un polímero utilizado según la invención, usando un proceso de reflujo con adición gradual. - - - - -

Se prepara una emulsión monomérica que contiene los siguientes materiales: - - - - -

Agua	363,9 ml
------	----------

404901



	Sulfonato dodecilbencénico de sodio	8,1 g
	Acrilato de etilo	693,0 g
	Metacrilato de metilo	153,0 g
5.	Acido acrílico	18,0 g
	Acroleína	36,0 g

Se cargan en un matraz de tres cuellos, de 2 l de capacidad, equipado con un agitador, un termómetro, condensador y admisión para nitrógeno, 944,0 ml de agua, 64,0 g de la emulsión monomérica antes descrita y 0,9 g de sulfonato dodecilbencénico de sodio. El matraz se purga entonces con nitrógeno y, después de calentar a cerca de 80°C, se añaden 2,7 g de persulfato sódico. Después de 10 minutos, se inicia la adición gradual del resto de la emulsión monomérica, mientras se mantiene la temperatura a cerca de 80 - 85°C. La adición está acabada a los 90 minutos y se calienta la emulsión a 80 - 85°C, durante 30 minutos adicionales. Después de enfriar a 30°C, la mezcla de reacción se filtra a través de tela de algodón, para dar el producto de la emulsión. - - - - -

Ejemplo 2

Usando procesos convencionales de polimerización redox se preparan polímeros similares. - - - - -

Ejemplo 3

25. Usando los procesos del Ejemplo 1 o del Ejemplo 2,

404901



1972

se preparan dispersiones poliméricas a partir de emulsiones monoméricas que tienen las siguientes relaciones en peso de monómeros: - - - - -

- 5. a) metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido acrílico/  
acroleína 15/80/4/1
- b) metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico/acroleína 16/80/1/3
- c) metacrilato de metilo/acrilato de metilo/ácido metacrílico/acroleína 15/81/2/2
- 10. d) metacrilato de etilo/acrilato de etilo/ácido acrílico/  
acroleína 21/71/3/5
- e) metacrilato de etilo/acrilato de etilo/ácido itacónico/  
acroleína 22/73/1/4
- f) metacrilato de etilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico/acroleína 22/73/1/4
- 15. g) metacrilato de butilo/acrilato de etilo/ácido metacrílico/acroleína 24/72/2/2
- h) isobutilmetacrilato/acrilato de metilo/ácido acrílico/  
acroleína 20/77/1/2
- 20. i) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 15/72/10/3

404901



1972

- j) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 20/72/5/3
- k) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 30/67/1/2
- 5. l) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 29/67/1/3
- m) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 39/57/1/3
- n) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido acrílico/acroleína 36/60/1/3
- 10. o) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido acrílico/acroleína 42/54/2/2
- p) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 40/57/1/2
- 15. q) metacrilato de metilo/acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 40/57/1/2
- r) metacrilato de metilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico/acroleína 36/51/8/5
- s) metacrilato de metilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico/acroleína 36/60/1/3
- 20. t) metacrilato de etilo/acrilato de isobutilo/ácido metacrílico/acroleína 55/43/1,5/0,5



JUL. 1972

404901

- u ) metacrilato de butilo/acrilato de butilo/ácido itacóni-  
co/acroleína 60/30/6/4
- v ) metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo/ácido  
acrílico/acroleína 50/40/8/2
- 5. w ) metacrilato de laurilo/acrilato de metilo/ácido metacrí-  
lico/acroleína 15/76/5/4
- x ) metacrilato de estearilo/acrilato de etilo/ácido meta-  
acrílico/acroleína 30/64/3/3
- y ) metacrilato de estearilo/acrilato de butilo/ácido acrí-  
lico/acroleína 46/52/1/1
- 10. z ) metacrilato de metilo/acrilato de etilo/ácido acrílico/  
acroleína 14/63/20/3
- aa) metacrilato de butilo/ácido acrílico/acroleína 98/1/1
- bb) metacrilato de laurilo/ácido metacrílico/acroleína  
92/5/3
- 15. cc) acrilato de etilo/ácido metacrílico/acroleína 94/3/3
- dd) acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 96/1/3
- ee) acrilato de butilo/ácido metacrílico/acroleína 95/1/4
- ff) acrilato de 2-etilhexilo/ácido acrílico/acroleína  
95/1/4
- 20.

404901



1972

gg) acrilato de 2-etilhexilo/ácido maleico/acroleína 95/2/3

Ejemplo 4 - Formulaciones típicas para recubrimiento de base

Generalmente, los ingredientes principales de una formulación para recubrimientos de base son el pigmento, el aglomerante y el agua. Los ingredientes opcionales incluyen ceras, niveladores, agentes opacantes y similares. Las formulaciones siguientes son típicas de las formulaciones para recubrimientos de base que comprenden un polímero de los que se usan según la invención: - - - - -

10.	<u>Ingrediente</u>	<u>Formulación I</u>	<u>Formulación II</u>
	Agua	32,9 partes	34,8 partes
	Agente nivelador (partes de solución al 20% de sólidos)	3,0	3,4
15.	Coadyuvante de desprendimiento en el gofrado (partes de solución al 15% de sólidos) (opcional)	6,2	6,7
20.	Agentes opacantes no formadores de películas (partes de dispersión al 16% de sólidos)	7,0	-
	Pigmento de negro de carbón (partes de dispersión al 13% de sólidos)	26,0	28,7
25.	Polímero (partes de dispersión al 40% de sólidos)	24,5	26,2
	Amoníaco acuoso al 28%	0,2	0,2
	Dietilentriamina (opcional)	0,2	0,2

30. El orden en el cual se mezclan estos ingredientes puede variarse. Indicaciones apropiadas de mezclado pue



1972

404901

den encontrarse por ejemplo en "Leather Finishers'  
 Troubleshooting Manual", una publicación de Rohm & Haas  
 Company, Philadelphia (1969). La dietilentriamina u otra  
 amina de reticulación se añade a la formulación después de  
 5. ajustar el pH a cerca de 9 - 10. - - - - -

Ejemplo 5 - Secuencia típica de acabado

La siguiente secuencia de acabado es típica de  
 aquéllas en que pueden usarse las formulaciones para recu-  
 brimientos de base que contienen polímeros de los usados se  
 10. gún la invención: - - - - -

- 1.- Aplicar con trapos o similares el primer recubri-  
 miento de base
- 2.- Secar en estufa cerca de 1/4 de hora (o secar al ai  
 re durante cerca de 1 hora a temperatura ambiente),  
 15. a 115 - 140°F (46 a 60°C)
- 3.- Aplicar con trapos o similares el segundo recubri-  
 miento de base
- 4.- Secar como en la etapa 2
- 5.- Aplicar con trapos o similares el  
 20. tercer recubrimiento de base
- 6.- Secar al aire durante la noche

} Tercer recubri-  
 miento de base  
 opcional

404901



1972

7.- Planchar (Placa tratada con chorro de arena),  
170-190°F (77-88°C)/30 tons/3 segundos

8.- Pulverizar un recubrimiento cruzado de planchado,  
a base de emulsión de laca diluída con agua

5. Formulaciones típicas:

	Laca celulósica transparente plastificada (partes de emulsión al 13,5% de sólidos)	62,5
	Agua	18,5
10.	Agente opacante (partes de una dispersión al 16% de sólidos)	4,9
	Pigmento negro (partes de una dispersión al 4% de sólidos)	4,5
	Aglomerante resinoso (opcional) (partes de una dispersión acuosa al 35% de sólidos)	7,1
15.	Aglomerante resinoso (opcional) (partes de una emulsión no acuosa al 42% de sólidos)	2,6

9.- Secar a 120°F (49°C), durante 30 minutos

10.- Planchar (condiciones iguales a las de la etapa 7)

20. 11.- Pulverizar un recubrimiento cruzado final nitrocelu  
lósico

Formulación típica:

	Laca nitrocelulósica plastificada	32,5
	Disolvente	42,2
25.	Pigmento negro (partes de dispersión al 4% de sólidos)	10,0
	Agente Opacante (partes de una dispersión al 16% de sólidos)	10,3

404901



Ejemplo 6

5. Este ejemplo ilustra las propiedades mejoradas del cuero tratado con formulaciones para recubrimientos de base, que incluyen los polímeros utilizados según la invención. Se usan los siguientes ensayos: - - - - -

1.- Resistencia al agua

10. Se somete el cuero que se ha sumergido en agua corriente durante 1/2 hora, a abrasión sobre un medidor "Myltech Wet Crock" (disponible en la Escuela de Ingeniería de Milwaukee, Milwaukee, Wisconsin U.S.A.). Las gradaciones típicas estiman el % de área de acabado dañada en función del número de ciclos de abrasión con cuatro libras (aprox., 1,8 kg) de peso. El cuero con recubrimiento de base se ensa  
15. ya después del acabado de la etapa 7 (anterior) y del cuero con acabado final de la etapa 11. La resistencia relativa al desprendimiento en húmedo puede también valorarse frotando a mano el cuero tratado con un trapo húmedo. - - - - -

2.- Resistencia a los solventes

20. El aparato y el procedimiento son esencialmente los descritos en "Métodos Oficiales de Análisis, 1965", de la Sociedad de Químicos Relacionados con el Cuero de los Estados Unidos, como ensayo SFL-6 titulado "Métodos para la Determinación de la Resistencia al Frotamiento del Cuero L  
25. iviano Humedecido desde el Reverso con Solventes Orgánicos". Se registran los ciclos para obtener un daño significativa-

404901



972

mente detectable en el acabado. - - - - -

3.- Desprendimiento de las planchas o placas

Grado subjetivo de gradación, al cual se pega el cuero de recubrimiento de base, a la prensa de planchado usada para planchar o gofrar el cuero. Las condiciones (prensa Watson-Stillman con gato de 11 pulgadas -es decir, unos 280 mm), fueron treinta toneladas a 170-190°F (77-88°C). -

5.

El cuero tratado con varias formulaciones para recubrimientos de base, que incluían una dispersión acuosa de un polímero utilizado según la invención, y una amina o aminas, o incluían un polímero similar que no contenía acroleína y una amina o aminas, se valoró por los Ensayos 1 y 2. Los polímeros valorados son: - - - - -

10.

A) acrilato de etilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico/acroleína 81/16/1/2

15.

B) acrilato de etilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico 81/18/1

Los resultados se resumen en la Tabla I. - - - - -

TABLA I

20.	<u>Polímero</u>	<u>Amina</u>	<u>Resistencia al agua</u> (porcentaje de daño en el área de acabado)	<u>Resistencia a los solventes</u> (ciclos para el primer daño en el acabado)
25.	A	NH <sub>3</sub>	65% (775 ciclos)	32
	A	NH <sub>3</sub> +DETA <sup>1</sup>	8% (775 ciclos)	128
	B	NH <sub>3</sub>	77% (775 ciclos)	4
	B	NH <sub>3</sub> +DETA <sup>1</sup>	50% (375 ciclos)	-

404901



5 JUL. 1972

<sup>1</sup>DETA - Dietilentriamina

- El cuero tratado con las formulaciones para recubrimientos de base que incluyen dispersiones acuosas de polímeros b, i, j, k, m, p, dd y ee se valora por lo que se refiere a resistencia a los solventes y desprendimiento de las placas. El cuero tratado tiene buena resistencia a los solventes y desprendimiento de las placas aceptable o mejorado. El cuero tratado con las formulaciones para recubrimientos de base que incluyen dispersiones acuosas de polímeros similares a los anotados antes, pero que no contienen acroleína tiene mala resistencia a los solventes y mal desprendimiento de las placas. - - - - -
- 5.
  - 10.

- Cuando los substitutos del cuero, tales como los comercialmente disponibles bajo la marca Corfam, se tratan con las formulaciones para recubrimientos de base utilizadas según la invención, se obtienen propiedades útiles similares. - - - - -
- 15.

- Ha de entenderse que pueden efectuarse cambios y variaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. - - - - -
- 20.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España,

404901



sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

- 5. 1.- Método de recubrir cueros y análogos, tales como substitutos de cueros, caracterizado porque comprende aplicar al cuero o análogo una composición de recubrimiento que comprende un polímero de una carga monomérica que contiene de 0,5 a 5% en peso de acroleína y de 1 a 25% en peso de uno o más ácidos carboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados, siendo la cantidad de polímero aplicada de 1 a 5 libras por mil pies cuadrados (aprox., de 4,8 a 24 g/m<sup>2</sup>) de cuero o análogo, y secar el cuero o análogo así recubierto.
- 10. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero se obtiene de dicha carga monomérica que incluye además hasta 98,5% en peso de uno o más ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido metacrílico. - - - - -
- 15. 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el polímero se obtiene de dicha carga monomérica que incluye además hasta 98,5% en peso de uno o más ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de ácido acrílico. - - - - -
- 20. 4.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el éster alquílico de ácido metacrílico está presente en una cantidad de 8,5 a 50% en peso. - - - - -
- 5.- Método según la reivindicación 3, caracterizado

*Handwritten signature or mark.*

404901



do porque el éster alquílico de ácido acrílico está presente en una cantidad de 20 a 90% en peso. - - - - -

5. 6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 2-5, caracterizado porque el o los componentes éster de la carga monomérica son uno o más ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. - - - - -

10. 7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el componente ácido carboxílico de la carga monomérica es ácido acrílico o metacrílico. - - - - -

8.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque el polímero es un polímero de emulsión. - - - - -

15. 9.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el polímero se dispersa en agua en una cantidad de 30 a 50% en peso de la dispersión.-

20. 10.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la composición de recubrimiento comprende una mezcla de uno o más polímeros que contienen unidades monoméricas de acroleína y unidades monoméricas de ácido carboxílico, con uno o más polímeros que no contienen unidades monoméricas de acroleína. - - - - -

*Handwritten mark or signature*

11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque las unidades monoméricas de acroleína se hallan

404901



1972

presentes en una cantidad de 1 a menos de 5% del contenido total de polímero de la composición. - - - - -

5. 12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene además amoníaco o una amina orgánica poliprimaria. - - - - -

13.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de recubrimiento incluye además un pigmento. - - - - -

10. 14.- "METODO DE RECUBRIR CUEROS Y ANALOGOS". - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 5 JUL. 1972

P.A. M. CURELL SUÑOL

*Abolition*

*U*

maf.