

408356

408356



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 021-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

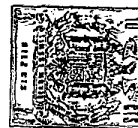
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
PARA EL APRESTADO DE CUERO NATURAL Y SINTETICO.

Solicitante. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Int. Cl. ² : D 06 N

5. El empleo de poliuretanos y/o poliúreas para recubrir y preparar textiles y cueros ya es conocido. Así se emplean soluciones de poliésteres o uretanos de poliéster junto con poliisocianatos, por ejemplo, para la obtención de cueros lacados.

408356



Al emplear poliuretanos de peso molecular elevado, en solución para el recubrimiento de cuero, en caso dado imprimado, se obtienen, debido al reducido contenido en materia sólida, unos recubrimientos del cuero menos brillante que por lo general tienden a un tacto pegajoso, gomoso, que tiene reducida adherencia sobre la base y una insuficiente solidez a la abrasión en caliente. Además, los poliuretanos de alto peso molecular en disolventes, tales como por ejemplo, ésteres y cetonas, presentan dificultades al ser pulverizados sobre el cuero debido a la formación de hilos. La fluidez mala que esto implica deja mucho que desear. Si por el contrario se aplican poliuretanos de bajo peso molecular con buena solubilidad en forma de aplicaciones concentradas sobre el cuero, entonces la reacción de reticulación con los endurecedores que contienen grupos isocianato exige un tiempo tan largo que solo después de varias horas se dispone de cueros secos que se puedan apilar.

También se conoce la adición de nitrocelulosa (DP 870 479) a tales aprestos de poliuretano. Se acorta de esta manera considerablemente el tiempo de secado, el tacto es más seco y la fluidez resulta mejor, pero por otra parte se reduce la flexibilidad y la dilatabilidad de las películas.

Puesto que al emplear los poliuretanos y/o poliúreas arriba mencionadas, incluso con adición de nitrocelulosa, no se logra en la mayoría de los caso, un tacto totalmente satisfactorio, se emplean, para mejorar dicho tacto, frecuentemente compuestos de cadena larga, tal como, por ejemplo, alcohol estérilico, estearilamina o bien estearilamida. Estos aditivos le dan a los aprestos de cuero un tacto untuoso, pero reduce, sin embargo el brillo. Además, debido a la defectuosa



5. compatibilidad con el poliuretano y/o poliúrea o de la nitrocelulosa se observa frecuentemente una tendencia indeseada a la migración de los aditivos, lo que va ligado a un enturbiamiento de la película y a efectos superficiales indeseados. Otro inconveniente es que, al emplear amidas o bien amida de cadena larga, se presentan decoloraciones en la celulosa contenida en los aprestos y no se obtienen recubrimientos sólidos a la luz.

10. Se ha descubierto ahora que al emplear derivados de úrea con un grupo alquilo en C_8 a C_{20} en los aprestos para el cuero y cuero artificial de poliuretanos y/o poliúreas en combinación con nitrocelulosa, se obtienen recubrimientos brillantes, sólidos a la luz, con excelente tacto. Como ulterior ventaja es de destacar el efecto aumentador del cuerpo del apresto así como el efecto separador después de retirar el disolvente. En especial, en estos aditivos no se presenta ninguna descoloración en la nitrocelulosa contenida en el apresto del cuero.

15. Los nuevos compuestos mejoradores del tacto y del cuerpo se caracterizan por los siguientes puntos:

20. a) presencia de como mínimo un grupo alquilo en C_8 a C_{20} .
- b) presencia de como mínimo una agrupación úrea.

25. El objeto de la presente invención son composiciones conteniendo productos de reacción de poliisocianatos y compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino en posición final, de peso molecular 1000 a 200000, nitrocelulosa y aquellos derivados de urea que muestran:

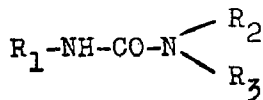
30. a) como mínimo un grupo alquilo en C_8 a C_{20} .
- b) como mínimo una agrupación urea.



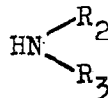
5. La presente invención se refiere además al empleo de tales composiciones para el aprestado del cuero y del cuero sintético. Además se refiere la presente invención al empleo de tales composiciones para la obtención de cuero artificial mediante aplicación, en si conocida, sobre materiales textiles.

10. Las propiedades ventajosas de estas composiciones se basan en el efecto combinado de la mejora del tacto y del cuerpo, en la no decoloración de la nitrocelulosa y en el efecto separador, sin que se presente ningun emperoramiento del nivel de solidez de las demás propiedades tecnológicas. Los derivados de úrea (estructura general I) se obtienen por reacción de aminas mono- o bien disustituidas (fórmula general II)

15.



I



II

20. donde R_2 y R_3 significan hidrógeno, un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado, alifático, aralifático, aromático o hidroaromático, que también puede contener heteroátomos, tales como átomos de oxígeno o de azufre, con isocianatos de fórmula general

25.



en la que R_1 significa un resto hidrocarburo lineal o ramificado, saturado o insaturado con 8 a 20 átomos de carbono.

Ejemplos de los derivados de úrea son los



5. productos de reacción de metilamina, butilamina, alilamina, ciclohexilamina, bencilamina, piperidina, morfolina, metilbencilamina, mono- y dietanolamina, mono- o bien diisopropanolamina, mono- o bien diisobutanolamina con, por ejemplo, decil-, tetradecil-, hexadecil-, estearil- y oleilisocianato.

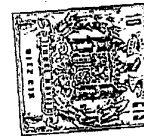
10. Las composiciones mejoradas del tacto y del cuerpo a emplear según la presente invención se disuelven, por regla general, en disolventes orgánicos inertes, tales como los ésteres, cetonas, hidrocarburos aromáticos y cicloalifático e hidrocarburos clorados, usualmente empleados en la técnica como disolventes, y se agregan a los preparados de recubrimiento. Los compuestos de úrea se emplean en cantidades de un 0,5 a 25 %, preferentemente un 3 a 15 %, referido al contenido en material sólido del baño de pulverización o riego.

15. La obtención de los productos de reacción empleados según la presente invención de poliisocianatos y compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino de peso molecular comprendido entre 1000 y 200000 se efectúa, según procedimientos conocidos en la química de los poliuretanos, por reacción de compuestos de alto peso molecular que llevan grupos hidroxilo o bien amino en la posición final con poliisocianatos, en caso dado, en presencia de agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular. En este caso, se pueden seleccionar las proporciones cuantitativas de los reactivos de manera que se obtengan productos de poliadición llevando grupos hidroxilo o bien amino en la posición final, pero también de manera que se obtengan productos de poliadición con isocianato en la posición final. Según la presente invención se emplean bien productos de poliadición con grupos hidroxilo o

20.

25.

30.



bien amino en la posición final con un peso molecular comprendido entre 1.000 y 200.000, especialmente entre 15.000 y 80.000 o productos de poliadición que llevan grupos isocianato en posición final con un peso molecular comprendido entre 1.000 y 50.000, especialmente entre 2.000 y 20.000.

5.

En la obtención de los poliuretanos o bien poliúreas se pueden emplear compuestos arbitrarios que lleven como mínimo dos grupos hidroxilo y/o amino con un peso molecular comprendido entre 500 y 20.000, preferentemente comprendido entre 1.000 y 3.000. Ejemplos de tales compuestos son los poliésteres, poliesteramidas, poliéteres, politioéteres, poliacetales conocidos en la química de los poliuretanos, que en caso dado ya contienen agrupaciones uretano o también los polisiloxanos que llevan grupos hidroxilo o amino en la posición

10.

final. Se da preferencia a los poliésteres de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo, los poliésteres de ácido adípico y un glicol, tal como etilenglicol, dietilenglicol, hexametilendiol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, etc.

15.

20.

Como componente poliisocianato se pueden emplear los poliisocianatos conocidos en la química de los poliuretanos, tales como, por ejemplo, los toluilendiisocianatos 4,4'-diisociantodifenilmetano, hexametilendiisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato, etc. Como agentes

25.

prolongados de cadena a emplear en caso dado simultaneamente, con un peso molecular inferior a 500, se pueden utilizar compuestos arbitrario que muestren como minimo dos grupos hidroxilo y/o amino. Prolongadores de cadena preferentes son el etilenglicol, dietilenglicol, tetrametilendiol, hexametilendiol o

30.

también los alcoholes de mayor funcionalidad, tal como dime-

408356



tilolpropano.

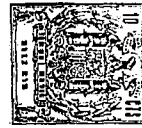
5. En la nitrocelulosa a emplear simultaneamente se trata tanto de lanas de colodion usuales en el mercado, solubles en éster, cuya solución al 3 a 33% en acetato de butilo (al 98 a 100 %) tienen una viscosidad de 5.000 cP, asi como todas las lanas alcoholicas cuyas soluciones al 7 a 28 % en etanol (al 92 a 94 %) y benceno en proporción 1:1 tienen una viscosidad de 5.000cP. Los chips de colodion contenidos en los plastificantes usuales en el mercado no repercuten
10. aqui en forma desventajosa.

15. En los poliisocianatos, a emplear en caso da do simultaneamente, se trata de los compuestos conocidos en la quimica de los poliuretanos, especialmente aquellos con reduci da presión de vapor, tal como por ejemplo, los productos de dimerización y trimerización de isocianatos polifuncionales ali fáticos y/o aromáticos, tales como toluilendiisocianato o to luilendiisocianato con hexametilendiisocianato o los produc tos de adición de 3 moles de 2,4-toluilendiisocianato con 1 mol de trimetilolpropano, el tri-(4-isocianatofenil)-tiofosfato
20. el biurettriisocianato que se obtiene de hexmetilendiisociana to y agua o también las mezclas industriales de poliisocianato tal y como se obtienen en la fosgenación de condensados de ani lina-formaldehido.

25. Asimismo se pueden emplear agentes auxilia res adecuados, tales como catalizadores, por ejemplo, aminas terciarias de la reacción NCO/OH, compuesto de plomo o de esta ño, etc. agentes de carga variadores del efecto del brillo, tal como, por ejemplo, ácido silício, silicato de aluminio, talco, tierra de infusorios, sales metálicas de ácidos grasos,
30. etc, asi como los aditivos usuales favorablemente influencia-

9-2-76

408356



dores de la fluidez, efecto reticulador y adhesión etc.

Disolventes adecuados para los aprestos del cuero son especialmente los disolventes arbitrarios que no lle-
van grupos que reaccionen con los grupos isocianato, tales como
5. acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilceto-
na, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetato de butilo, me-
til- o bien etilglicolacetato, dimetilformamida, cloruro meti-
lénico, etilénico y propilénico, hidrocarburos aromáticos, etc,
al no estar presentes grupos isocianato, también disolventes que
10. contengan grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, isopropa-
nol, etanol.

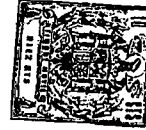
La cantidad de disolvente se selcciona gene-
ralmente de manera que las soluciones se puedan agitar y no
muestran tendencia a formar grupos de gel. Por "solución" se
15. entienden preferentemente los sistemas orgánicos líquidos que
contienen partes colides en los cuales pueden estar dispersa-
dos componentes insolubles, tales como, por ejemplo, materia-
les de carga. También en ausencia de componentes insolubles se
pueden presentar ocasionalmente enturbiamientos que, sin embar,
20. go, no perjudican las buenas propiedades del apresto.

Las composiciones según la presente inven-
ción contienen por regla general un 8 a un 95 % en peso de pro-
ductos de reacción de poliisocianatos y compuestos que llevan
grupos hidroxilo y/o amino, del peso molecular comprendido en
25. tre 1000 y 200.000, un 3 a 90 % en peso de nitrocelulosa y un
0,5 a 25 % en peso de los derivados de úrea más detalladamente
caracterizados, referido al peso total de los tres componentes
mencionados.

El tacto de los recubrimientos con las com-
30. posiciones según la presente invención se puede influenciar

408356

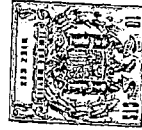
- 9 -



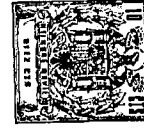
- arbitrariamente mediante el empleo simultaneo de compuestos naturales, semisintéticos, de peso molecular bajo o alto, tales como copolímeros de cloruro de polivinilo, caprolactama, ceras naturales o sintéticas, resinas naturales, polimeros solubles
5. en disolventes orgánicos, aceites de silicona y alcoholes con una cadena de hidrógenos mas larga de 8 a 20 átomos de carbono. La fluidez, el efecto reticulador y la adhesión de los recubrimientos se puede influenciar además por el grado de dilución y por aditivos de agentes de reticulación solubles en disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, aceites de silicona, por la clase de los disolventes, es decir, por su capacidad de disolución, punto de ebullición, tiempo de evaporación. La aplicación de los preparados se efectúa según los métodos de aplicación usuales en la practica para sustancias orgánicamente disueltas mediante pistola de pulverización neumática, pistola de pulverización "airless", aplicación por riego a través de una máquina de colada, por cilindros o rasquetas y también por el procedimiento de inversión. Un planchado entre las aplicaciones y al final con prensas de rotación o de presión hidráulicas a las temperaturas usuales para ello mejora la lisura y el acabado de los cueros. El secado de las distintas aplicaciones se puede efectuar a temperatura normal o una temperatura elevada hasta los 150° en cámaras secadoras o canales secadores. Las cantidades de aplicación para los recubrimientos
10. con los preparados según la presente invención se encuentran según la capacidad de absorción del cuero y según el efecto de seado normalmente entre 5 y 50 g por m².
- 15.
- 20.
- 25.

Ejemplo 1

30. Un cuero graneado de vaca o de ternera previamente teñido con colorante de anilina y curtido al cromo se



- imprime con un preparado de imprimación de 150 partes en peso de una dispersión de polimerización usual para aprestos de cuero con un 40 % de copolímero de butadieno y acrilonitrilo, 30 partes en peso de un abrillantador de caseína plastificado,
5. usual en el mercado y 820 partes en peso de agua mediante aplicación con muñequilla o pulverización. Sobre el cuero de "anilina" así imprimado se aplica por muñequilla o pulverización el preparado de apresto mencionado a continuación: 66 partes en peso de una solución al 30 % de éster acético de un poliuretano
10. obtenido de 50 partes en peso de un poliéster dietilenglicólico de ácido adípico del índice hidroxilo 45 y 7,8 partes en peso de toluileno-2,4- y -2,6-diisocianato, proporción de isómeros 65:35, 75 partes en peso de una solución al 10 % de lana de colodion soluble en éster, usual en el mercado, en acetato de butilo, que como solución al 6 % en acetato de butilo
15. al 98/100 % tiene una viscosidad de 5.000 cP, 50 partes en peso de una solución al 10 % en éster acético de una N-cetil-N',N'-dibutil-úrea, obtenida de 1 mol de cetilisocianato y 1 mol de dibutilamina, 20 partes en peso de una solución al 60 %
20. en acetato de butilo de un producto de copoliadición de 1 mol de hexametildiisocianato y 2 moles de toluilendiisocianato con un contenido NCO de un 10 % y 789 partes en peso de acetato de etilo y etilglicolacetato en proporción 1:1.
- Después de secar durante 10 minutos como
25. máximo se obtiene un recubrimiento de brillo sedoso, sólido a la luz, con un tacto untuoso agradable y muy buen cuerpo. Sin la adición del componente úrea se obtienen aprestos fuertemente reducidos en cuerpo y de brillo ligeramente reducido con un tacto ligeramente pegajoso que, aún después de 30 minutos, no
30. son apilables.



408356

Ejemplo 2

Un cuero de "anilina" imprimado como en el ejemplo 1 se dota por pulverización o colada del siguiente apresto: 100 partes en peso de una solución al 15 % de un poliuretano obtenido de 100 partes en peso de poliéster de butanodiol-1,4. de ácido adípico del índice hidroxilo 51 y 7,85 partes en peso de toluilen-2,6- y -2,6-diisocianato, mezcla de isómeros 65 : 35, en una mezcla de partes iguales de metiletilcetona y acetato de butilo con un contenido en materia sólida de un 10 % de nitrocelulosa soluble en éster, que como solución al 18 % en acetato de butilo al 98-100% tiene una viscosidad de 5000cP., 25 partes en peso de una pasta de N-estearil-N',N'-bis-(2-hidroxietil)-úrea, al 20 % en xileno, obtenida de 1 mol de estearilisocianato y 1 mol de dietanolamina 15 partes en peso de una solución al 60 % en acetato de butilo del poliisocianato mencionado en el ejemplo 1, 760 partes en peso de una mezcla de partes iguales de acetato de etilo y acetato de etilglicol.

5.

10.

15.

De esta manera se obtiene un cuero blando, ductil, solido a la luz, con buen cuerpo, que ya después de secar 5 minutos se puede apilar sin dificultad alguna. Sin el aditivo se obtienen aprestos de cuero menos cubiertos, algo más mates, al tacto plastificados, que solo después de secar durante 20 minutos se pueden apilar.

20.

25.

Ejemplo 3

Sobre un cuero de "anilina" tratado previamente como en el ejemplo 1 se aplica el siguiente preparado de apresto: 100 partes en peso de una solución al 20 % de un poliuretano preparado de 100 partes en peso de poliéster dietilenglicólico de ácido adípico y 6,4 partes en peso de hexame-

30.

408356

- 12 - 408356



- 5. tilendiisocianato, en una mezcla de partes iguales de acetato de etilo y metiletilcetona 100 partes en peso de una solución al 10 % de colodion en acetato de butilo, que como solución al 14 % en acetato de butilo al 98-100 % tiene una viscosidad de 5.000 cP, 30 partes en peso de una solución al 10 % en metiletilcetona de una N-estearil-N',N'-bis-(2-hidroxiopropil)-úrea, obtenida por reacción de 1 mol de estearilisocianato y 1 mol de diisopropanolamina, 20 partes en peso de una solución de éster acético al 75 % de triisocianato obtenido de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles toluilendiisocianato, 750 partes en peso de una mezcla de partes iguales de acetato de etilo y acetato de etilglicol.

- 10. Después de un secado de 15 minutos se obtienen cueros apilables con tacto untuoso, ductil y buen cuerpo. Sin la adición del componente úrea se pueden apilar los cuerpos, con menos cuerpo, algo mas mates, ligeramente pegajosos, solo después de 1 a 2 horas.

- N O T A -

- 15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número y fecha siguiente: nº P 21 55 491.6 de 9 de Noviembre de 1.971, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES
- 20.
- 25.
- 30.



PARA EL AFRESTADO DE CUERO NATURAL Y SINTETICO; caracterizándose se por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de composiciones de aprestado de cuero natural y sintético, caracterizado porque comprende combinar productos de reacción de poliisocianatos y compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino en posición final, de peso molecular comprendido entre 1.000 y 200.000, nitrocelulosa con derivados de úrea que contienen:
10. a) como mínimo un grupo alquilo en C₈ a C₂₀ y b) como mínimo una agrupación úrea.

2.- Procedimiento para la obtención de composiciones para el aprestado de cuero natural y sintético, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid - 8 NOV. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. p. Firmado: L. Gesta Fernández