

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11 NUMERO 21 459.805.	10 A1
	22 FECHA DE PRESENTACION 15.6.77	

20 OCT. 1978

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 26 26 931.8	16.6.76	Rep. Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G7 C14C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIAMIDAS.

71 SOLICITANTE (S) BASF AKTIENGESELLSCHAFT

COMICILIO DEL SOLICITANTE 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.
--

72 INVENTOR (ES) KARL FISCHER., Dr. PETER HORN., Dr. GUENTER ECKERT., Dr. FRANZ LEPPMEIER.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La invención se refiere a un procedimiento para aprestar cuero y materiales sucedáneos, en el cual se recubre el sustrato con una solución de una determinada copoliámida nueva, y se seca. Debido a la composición especial de la copoliámida se obtiene una combinación de propiedades deseadas que no las ofrece ningún otro apresto conocido.

El propósito de un apresto, también llamado barnizado final o acabado consiste en proporcionar al cuero o material sucedáneo (cuero artificial) un aspecto determinado y determinadas propiedades de tacto y de solidez. El apresto constituye el paso final del acabado. Influye en el tono de color, el brillo, el tacto y la resistencia del material frente a influencias exteriores. Ha de tener una buena adherencia sobre el sustrato y ser resistente al frote en mojado y en seco y de poseer una elevada elasticidad a la flexión.

En los cueros artificiales colorados que contienen plastificante, el apresto ha de impedir que los plastificantes y colorantes que tienen una cierta solubilidad migren a la superficie, impidiendo con ello que la superficie vuelva pegajosa y que el colorante comience a eflorescer o sangrar.

Tales fenómenos de migración son particularmente molestos en las superficies límite de dos sustratos de diferente color

(cuero/cuero, cuero/cuero artificial o cuero artificial/cuero artificial), especialmente para el caso de que al menos uno de los sustrato contenga plastificante o grasas, ya que en estos casos "sangran" los colorantes, es decir penetran en el material sin colorar o teñido de otro color. Ya que en la confección actual, especialmente, de calzado o también de carteras etc. se suelen usar estas combinaciones de cuero natural y artificial, se presenta crecientemente el problema de estas superficies límite. Además es necesario que las soluciones en cuya forma se venden los aprestos comerciales sean estables al almacenamiento, es decir que no gelifiquen gradualmente.

Los aprestos que se conocen hasta la fecha no cumplen con todos los requisitos mencionados al mismo tiempo. La mayoría de ellos por ejemplo, las lacas a base de nitrocelulosa acetobutirato de celulosa (CAB), poliuretano, polimerizados de cloruro vinílico etc. no son capaces de retener la migración de colorantes y plastificantes en forma satisfactoria. Además, tienen un tacto parecido a plástico. Otros aprestos, p. ej. a base de albúmina, tales como la caseína tienen un tacto mejor, pero tampoco impiden la migración en forma satisfactoria, y para muchas clases de cuero no son suficientemente estables al frote en mojado. Además, requieren un paso adicional para fijarlos. Los polimerizados de acrilato o metacrilato tampoco resuelven el problema: cuando no contienen plastificante (p. ej. metiléster de ácido polimetacrílico) frenan la migración, pero en tal caso son inser-

vibles en cuanto a sus propiedades mecánicas, sobre todo la elasticidad a la flexión: son demasiado duros y rígidos. Al hacerlos más blandos (metacrilatos de alcoholes superiores o copolimerizados de ésteres acrílicos) pierden rápidamente su efecto antimigratorio.

Los barnices de poliamida que hasta ahora se emplean como aprestos, o bien forman soluciones estables o tienen un buen efecto antimigratorio como recubrimiento; no pueden cumplir ambos requisitos al mismo tiempo. Al primer grupo pertenecen sobre todo las poliamidas a base de ácidos grasos dimerizados, tal y como se describen, por ejemplo, en las memorias de patente estadounidense 2 450 940 y 2 840 264. Al segundo grupo, los que tienen un buen efecto antimigratorio pero no forman soluciones estables, pertenecen esencialmente las copoliamidas hasta ahora conocidas que contienen diaminas cicloalifáticas incorporados por condensación. Sus soluciones tienden a gelificarse durante el almacenamiento.

Las copoliamidas de composición simple, p. ej. de partes aproximadamente iguales de la sal hexametildiamínica de ácido adípico y caprolactama ni forman soluciones estables al almacenamiento ni dan recubrimientos de efecto antimigratorio.

Además de tener al menos uno de los inconvenientes mencionados,

los barnices de poliamida comerciales son poco resistentes al agua y tienen una vez secos una superficie dura. También su elasticidad y adherencia sobre sustratos flexibles frecuentemente presenta dificultades.

5

Por lo tanto, la invención tuvo por cometido encontrar un apresto que cumpliera todos los requisitos al mismo tiempo, a saber que formase con las mezclas de disolvente usuales unas soluciones estables al almacenamiento, que tuviese una buena adherencia sobre el sustrato, buenas propiedades físicas y de tacto, y que además impidiese la migración de plastificantes y colorantes.

10

Se ha encontrado que dicho cometido se puede resolver con una copoliamida que se compone de:

15

a) un 10 a 32, preferentemente 18 a 30, especialmente 18 a 25 por ciento en peso de ácido adípico/hexametilendiamina,

b) un 30 a 45, preferentemente 35 a 42, especialmente 38 a 42 por ciento en peso de caprolactama

20

y

c) un 28 a 45, preferentemente 35 a 42, especialmente 38 a 42 por ciento en peso ácido adípico/bis-(4-amino-ciclohexil)-2,2-propano,

25

con un valor K de 35 a 70, preferentemente 40 a 65 medido según

H, Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), p. 58 a 64 y 71 a 74,
en solución al 1% en ácido sulfúrico al 96% a 20°C, o bien con
un procedimiento para aprestar cuero o materiales sucedáneos
empleando la solución de la copoliámidá definida en una mezcla
5 de disolvente común.

Un apresto de esta categoría cumple por primera vez todas las
exigencias arriba mencionadas simultáneamente. Ligeras discre-
pancias, sea en lo tocante a la proporción cuantitativa o la
10 clase de los componentes, ya perjudican notablemente una u
otra de las propiedades, de manera que se pierde la combinación
de propiedades favorables en que se basa la invención.

Las copoliámidas se obtienen según los métodos acostumbrados poli-
15 condensando los componentes en estado fundido a 180 a 300,
preferentemente 200 a 280°C, en caso dado en presencia de
trazos de un ácido carboxílico monofuncional, tal como el
ácido esteárico o propiónico, como regulador del peso molecular,
y eliminando el agua de reacción.

20 Los disolventes en los cuales se emplean las copoliámidas de
la invención son los que suelen usarse para copoliámidas, es
decir mezclas de disolventes orgánicos, polares que forman
soluciones estables al 10 a 20 por ciento en peso, como
25 mínimo, con las copoliámidas, que no reaccionan con el sustrato

o las poliamidas bajo las condiciones de almacenamiento y aplicación, y que tienen un punto de ebullición lo suficientemente bajo para asegurar un secado rápido. Convenientemente han de tener un punto de ebullición no inferior a 60°C y no superior a 150°C. Como componentes de mezcla entran en consideración, por ejemplo, los aromáticos, tales como benceno, tolueno, xilenos, preferentemente tolueno, también los alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol y los butanoles y pentanoles isómeros, así como los octanoles isomerizados, tales como el 2-etilhexanol, y cicloalcanoles, tales como ciclo-
pentanol y ciclohexanol, además los glicoles, tales como etilenglicol, los alcoholes etéreos, tales como etilglicol (etilenglicol-mono-etiléter), y las cetonas, tales como la metil-etilcetona y ciclohexanona. Se prefiere emplear las mezclas ternarias, p. ej. de los n-alcanoles arriba definidos, cicloalcanoles y aromáticos, sobre todo una mezcla de etanol, ciclohexanol y tolueno. Son aun más favorables los hidrocarburos aromáticos en combinación con glicoléteres y/o glicolésteres y/o éteres-ésteres glicólicos y cetonas y alcoholes alifáticos y/o cicloalifáticos. Otras mezclas muy apropiadas contienen tolueno, metanol, etanol, etilglicol, metiletilcetona y ciclohexanona. Dependiendo de la forma de aplicación elegida (p. ej. pulverización o estampado) y el grosor de capa que se desea obtener se usarán mezclas de punto de ebullición más bajo o (para evitar que la capa se seque sobre el rodillo de

estampación) más elevado.

Las copoliamidas se ofrecen en el comercio en forma de soluciones al 5 hasta 25, preferentemente 10 hasta 20 por ciento en peso. Estas soluciones son excelentemente estables al almacenamiento, es decir no gelifican ni a temperaturas bajas ni durante un tiempo de almacenamiento más prolongado, sino permanecen igual de viscosas y no se precipitan. Antes de aplicarlas se diluyen generalmente a 2 hasta 6 veces su volumen, dependiendo de la aplicación a que están destinadas.

Para colorar las soluciones se les agregan las preparaciones pigmentarias inorgánicas y orgánicas usuales o los colorantes solubles usuales. Como preparaciones pigmentarias solamente entran en consideración aquellas que contienen un aglutinante soluble en las soluciones de poliamida y compatible con las copoliamidas disueltas, es decir que no forman precipitaciones con éstas últimas. Son apropiadas, por ejemplo las preparaciones pigmentarias a base de copolimerizado de cloruro vinílico-acetato vinílico o, preferentemente, nitrocelulosa. Como colorantes orgánicos sean mencionados, por ejemplo, los complejos 1:1 ó 1:2 de colorantes azo.

Cuando se aplica sobre cuero elástico se recomienda adicionar un plastificante, sobre todo cuando después del apresto se desea

bombear el cuero en seco, para así prevenir la formación de finas resquebraduras en el apresto bajo este esfuerzo tan elevado. Entran en consideración los plastificantes comunes para poliamidas, p. ej. la n-butilamida de ácido bencenosulfónico, la (2-etil-hexil)-amida de ácido bencenosulfónico, el (2-etil-hexil)-p-benzoato. La cantidad de plastificante está comprendida entre 5 y 40, preferentemente 10 y 30, especialmente 10 y 20 por ciento en peso referido a la copoliámida. Esto no influye notablemente en el efecto antimigratorio de los aprestos.

10

Naturalmente se puede adicionar a las soluciones de copoliámida también otras sustancias usuales, por ejemplo, agentes de matizado, soluciones de nitrocelulosa. Por las excelentes propiedades de tacto que proporcionan los aprestos de la invención se puede prescindir generalmente de adicionar agentes para mejorar el tacto.

15

Como materiales sucedáneos se prefieren aquellos a base de poliuretano. Pero en principio también se pueden emplear cueros artificiales a base de poliacrilato o poliamida. Los aprestos de la invención se emplean en primer lugar para cueros naturales.

20

Para aprestar cuero y materiales sucedáneos se aplican las soluciones en forma usual, es decir con rasqueta, a cortina o, preferentemente a pistola, o por estampación, p. ej. con

25

rodillos reticulados. Por regla general se aplican 3 a 25 g, preferentemente 6 a 15 g de copoliámida por m² de sustrato. A continuación, se seca en forma usual; por regla general, bastan 1 a 2 minutos en el canal de desecación a 70 a 80°C, pero también se puede secar el material a temperatura ambiente.

Los aprestos así obtenidos tienen un tacto suave y agradable, parecido a cuero; en caso de cuero natural el apresto resiste esfuerzos mecánicos, no se desprende cuando está mojado o al frotarlo, es decir es resistente al frote en mojado y en seco, resistente a la flexión en mojado y en seco; en caso de materiales sucedáneos de cuero especialmente cuando se trata de poliuretano, los aprestos tienen una buena adherencia e impiden, además, cualquier migración de plastificantes o grasas, así como colorantes y pigmentos orgánicos a la superficie, evitando así que la superficie vuelva pegajosa y sobre todo que los colorantes y pigmentos sangren en la superficie límite de dos sustratos de diferente color. Finalmente, los copolimerizados de la invención y los aprestos obtenidos de los mismos son muy bien estables a la luz, soldables a frecuencia elevada y resistentes frente a aminas libres (que están contenidos en las espumas de poliuretano como catalizadores y que gradualmente difunden de las mismas atacando los aprestos tradicionales, p. ej. a base de nitrocelulosa, del material de recubrimiento correspondiente). En caso dado, p. ej. cuando se desea recubrir

la superficie del cuero lo menos posible, se puede emplear la copoliamida de la invención como capa única sobre el cuero seco, de manera que se prescinde del acabado usual en que se aplican varias capas de diferente composición (capa de fondo, 5 capa pigmentaria).

Las partes y los por cientos mencionados en los ejemplos se refieren al peso.

10 Ejemplo 1

Composición de la copoliamida:

20% de ácido adípico/sal de hexametildiamina

40% de caprolactama

40% de ácido adípico/sal de bis-(4-aminociclohexil)-2,2-propano.

15

El valor K es de 64.

150 partes de esta copoliamida, así como 20 partes de (2-etilhexil)-p-benzoato se disuelven en una mezcla de 150 partes de 20 metanol, 300 partes de etanol y 400 partes de tolueno. 100 partes de esta solución se agitan con 20 partes de un pigmento nitrocelulósico comercial, se mezcla con el triple volumen de una mezcla de diluyente que consta de 20% de metano, 24% de etanol, 22% de tolueno, 13% de etilglicol, 15% de metiletilcetona y 25 6% de ciclohexanona y se pulveriza en forma usual sobre un

cuero Napa vacuno para empeine de flor llena acabado pero sin aprestar. La cantidad de aplicación asciende a 9 g de sustancia sólida/m² de cuero. El cuero aprestado posee las siguientes propiedades:

5 Elevado brillo; tacto agradable.

Datos físicos:

10 Ensayo con flexómetro Bally (elasticidad a la flexión) según el método IUP 20: Los espécimen no presentan ningún deterioro al cabo de 50 000 flexiones a temperatura normal.

Estabilidad al frote en mojado y en seco según el método IUP 450: No se observan daños algunos después de 1000 roces en seco y 300 roces en mojado.

15 Adherencia según el método IUF 470: Los valores de adherencia ascienden a unos 400 p/cm.

Ensayo de solidez a la difusión de la tintura del cuero frente a cloruro de polivinilo plastificado según el método IUF 442: solidez a la difusión absoluta (grado 5 en la escala gris según la norma DIN 54 002).

20

Ejemplo 2

25 125 partes de la copoliámidá que consta de un 30% en ácido adípico/sal de hexametilendiamina, un 35% de caprolactama y un 35% de ácido adípico/sal de bis-(4-aminociclohexil)-2,2-propano del valor K de 40 se disuelven en una mezcla de 160 partes de

metanol, 500 partes de etanol y 200 partes de tolueno. 80 partes de esta solución se agitan con 25 partes de un barniz de nitrocelulosa comercial y se agrega una cantidad tal de una mezcla de diluyente que consta de partes en volumen iguales de etilglicol y ciclohexanol hasta alcanzar el doble volumen. Esta solución se aplica mediante un rodillo reticulado de hueco grabado sobre un cuero vacuno de empeine esmerilado, acabado en forma usual pero sin aprestar. La cantidad de aplicación asciende a 8 g de sustancia sólida/m² de cuero.

5

El cuero así aprestado tiene las siguientes propiedades:
Elevado brillo, tacto liso y agradable.

Datos físicos:

15

Ensayo con flexómetro Bally según IUP 20: No se observa ningún daño al cabo de 50 000 flexiones a temperatura normal.

Solidez al frote en mojado y en seco según IUF 450: Ningún daño después de 1000 roces en seco y 300 roces en mojado.

Adherencia según IUF 470: Valores de adherencia ascienden a unos 1000 p/cm.

20

Ensayo de solidez a la difusión de la tintura del cuero frente a cloruro de polivinilo plastificado según IUF 442: La muestra es absolutamente estable a la difusión (grado 5 en la escala gris según la norma DIN 54 002).

25

Ejemplo 3

100 partes de una copoliámida que consta de 25% de ácido adípico/
sal de hexametilendiamina, 38% de caprolactama y 37% de ácido adípi-
co/sal de bis-(4-aminociclohexil)-2,2-propano del valor K de
5 63 se disuelven en una mezcla de 140 partes de metanol, 350 partes
de etanol y 350 partes de tolueno y se diluyen con una mezcla
de diluyente de un 17% de metanol, un 27% de etanol, 25% de
tolueno, 10% de etilglicol, 15% de metiletilcetona y 6% ciclo-
hexanona en la relación en volumen de 1:0,5. Esta solución se apli-
10 ca sobre un tejido textil recubierto con poliuretano mediante
un rodillo reticulado para hueco grabado. La cantidad de aplicación
asciende a 7 g de sustancia sólida/m². El material aprestado
tiene las siguientes propiedades:
Elevado brillo, tacto agradable, semejante a cuero.

15

Datos físicos:

Ensayo con flexómetro Bally según IUP 20: Espécimen no sufre
ningunos daños después de 200 000 flexiones.

20 Solidez al frote en mojado y en seco según IUF 450: No se ob-
serva ningún daño después de 1000 roces en seco y 200 roces en
mojado.

25 Ensayo de solidez a la difusión de los pigmentos frente a
cloruro de polivinilo plastificado según IUF 442: solidez a
la difusión absoluta (grado 5 en la escala gris según la
norma DIN 54 002).

Ejemplo comparativo 1

(Se emplea una copoliámida de composición cualitativamente igual, pero cuantitativamente distinta)

Composición de la copoliámida:

41% de ácido adípico/sal de hexametildiamina

28% de caprolactama

31% de ácido adípico/sal de bis-(4-aminohexil)-2,2-propano.

El valor K asciende a 35.

10

150 partes de esta copoliámida se disuelven en una mezcla de 150 partes de metanol, 300 partes de tolueno y 400 partes de etanol. Después de enfriada a temperatura ambiente la solución comienza a gelificarse después de un corto rato. Ya por esta razón no puede emplearse la copoliámida descrita en la práctica.

15

100 partes de la solución todavía caliente y clara se agitan con 20 partes de un pigmento de nitrocelulosa comercial, se mezcla con el triple volumen de una mezcla de diluyente que se compone de 20% de metanol, 24% de etanol, 22% de tolueno, 15% de etilglicol, 15% de metiletilcetona y 4% de ciclohexanona y se aplica a pistola sobre un cuero Napa vacuno de flor llena acabado en forma usual pero sin aprestar. La cantidad de aplicación asciende a 9 g de sustancia sólida/m² de cuero. El cuero aprestado posee las siguientes propiedades:

25

Elevado brillo, tacto liso y agradable.

Ensayo con flexómetro Bally según IUP 20: Los espécimen presentan al cabo de 5000 flexiones velos grises (finas resquebraduras) del barniz en los pliegues a temperatura ambiente.

- 5 Solidez al frote en mojado y en seco según IUF 450: Al cabo de 1000 roces en seco ningún deterioro, al cabo de 150 roces en mojado se determinan considerables daños.

Adherencia según IUF 470: Los valores ascienden a unos 150 p/cm.

- 10 Ensayo de solidez a la difusión de los pigmentos del cuero frente a cloruro de polivinilo plastificado según IUF 442: Buena solidez a la difusión (grado 4 en la escala gris según la norma DIN 54 002).

15 Ejemplo comparativo 2

(Con copoliámida de diferente calidad)

Composición de la copoliámida:

40% de caprolactama

- 20 20% de ácido adípico/sal de hexametilendiamina

40% de ácido dicarboxílico/sal de 4,9-dioxa-dodecano-1,10-diamina.

El valor K asciende a 42.

- 25 150 partes de la copoliámida se disuelven en una mezcla de 150 partes de metanol, 350 partes de etanol y 350 partes de

tolueno. 100 partes de esta solución se diluyen con el medio volumen de una mezcla de diluyente que consta de partes iguales de etilglicol y ciclohexanol. Esta solución se aplica mediante un rodillo reticulado de hueco grabado sobre un cuero vacuno de empeine con capa de fondo y esmerilado en forma usual. La cantidad de aplicación es de 8 g de copoliamida/m² de cuero.

El cuero así aprestado tiene las siguientes propiedades:

Elevado brillo, tacto un poco menos liso.

10

Datos físicos:

Ensayo con flexómetro Bally según IUP 20: Al cabo de 15 000 flexiones a temperatura normal se observan velos grises (finas resquebraduras) sobre el apresto en los pliegues.

15

Solidez al frote en mojado y en seco según IUF 450: Al cabo de 1 000 roces en seco el apresto sufre ligeros daños y al cabo de 100 roces en mojado se presentan notables daños.

Adherencia según IUF 470: Los valores ascienden a unos 350 p/cm.

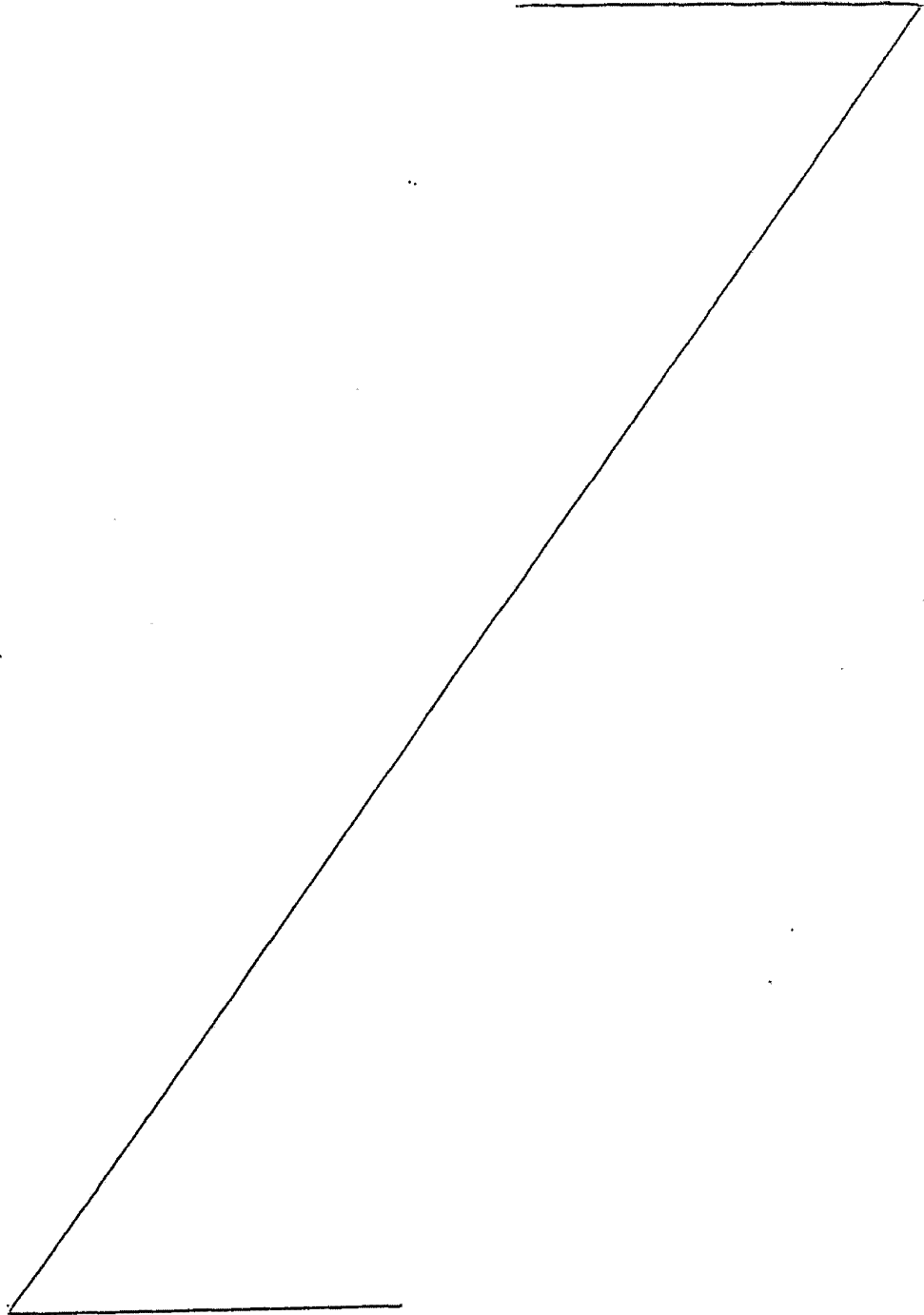
20

Ensayo de solidez a la difusión de la tintura del cuero frente a cloruro de polivinilo plastificado según IUF 442: Ninguna solidez a la difusión (grado 1 en la escala gris según DIN 54 002).

25

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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de polia-
midas, adecuadas para aprestar cuero y materiales sucedá-
neos caracterizado porque comprende policondensar, mediante
condensación en fusión, a una temperatura comprendida entre
5 180 y 300°C y bajo eliminación del agua de condensación de
a) un 10 a 32% en peso de la sal del ácido adípico de hexa-
metilendiamina;
b) un 30 a 45% en peso de caprolactama, y
c) un 28 a 45% en peso de la sal del ácido adípico de bis-
10 (4-aminociclohexil)-2,2-propano.

2.- Procedimiento para la obtención de poliamidi-
das, tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-
sente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 2 JUN. 1978
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

