

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 DIC. 1978

ES

11

21

22

NUMERO

469662

AI

FECHA DE PRESENTACION

10 MAYO 1978

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

66 PRIORIDADES:		
67 NUMERO	68 FECHA	69 PAIS
P 27 21 189.8	11 de mayo de 1.977	República Federal Alemana.
67 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06M; D06N	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENDO PARA MEJORAR LA CAPACIDAD DE RECEPCION DE VAPOR DE AGUA DE SUSTRATOS TEXTILES.		
671 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
672 INVENTOR (ES)		
Wulf von Bonin, Hellmut Striegler.		
673 TITULAR (ES)		
674 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

El apresto de sustratos textiles, por ejemplo, vellones básicos para cuero sintético con aglutinantes se efectúa, según el actual estado de la técnica, frecuentemente con una flota de aglutinante termosensibilizada. Esta se caracteriza, por ejemplo, porque como aglutinante se emplea una dispersión de material sintético ajustada en forma termosensible. Después de la introducción en el material de vellón se calienta con lo que el aglutinante coagula totalmente y se retiene y localiza así sin residuos en el vellón. Después de un proceso de exprimido, en caso dado interconectado, para retirar el exceso de agua, se seca y a continuación se reticula o bien vulcaniza.

En la práctica se solidifican por razones económicas principalmente los materiales de vellón más gruesos, que, después de la aglutinación, se cortan en capas individuales. Estas, a su vez, se esmerilan para obtener una superficie lisa.

Los cueros sintéticos conocidos por el actual estado de la técnica, que se preparan según el procedimiento descrito o procedimientos similares tienen, en efecto, propiedades mecánicas excelentes, pero les falta por regla general una capacidad de recepción de vapor de agua correspondiente a la del cuero natural que, para la comodidad de uso de los artículos fabricados de tales materiales de cuero sintético, especialmente para los zapatos, es muy importante.

Por esta razón no han faltado ensayos para buscar un remedio a esto mediante la impregnación ulterior de los vellones de cuero sintético aprestados o mediante combinación de los aglutinantes con aditivos hidrófilos.

Hasta ahora no se ha logrado hallar un apresto

que incremente la recepción de vapor de agua del cuero sintético que presente la importante combinación decisiva para la práctica de las siguientes propiedades:

5

a) El apresto no deberá exigir un proceso de trabajo adicional, es decir, no se desea una impregnación ulterior o anterior o bien secado y reticulación de los vellones aprestados.

10

b) Para que el apresto se pueda realizar en un solo baño, el agente hidrofilante deberá ser compatible con los aglutinantes y agentes auxiliares.

15

c) El agente de hidrofilización no deberá variar el punto de coagulación de la flota de aglutinante ajustada en forma termosensible, durante un período de permanencia de varios días, ni tampoco deberá influenciar la estabilidad de fluidez durante la impregnación en forma negativa de manera que se evite un recubrimiento previo de los cilindros de Foulard con coagulado, que se forma por las solicitudes de cizallamiento durante el apresto.

20

d) El agente de hidrofilación debiera presentarse en estado líquido, esto es, de manera que se pueda mezclar bien. Debera tener una viscosidad suficientemente baja para no dificultar el proceso de impregnación, pero, sin embargo, estar también suficientemente concentrado para poder incorporar cantidades suficientes en un único proceso de trabajo.

25

e) El agente de hidrofilación contenido en la flota de apresto se deberá precipitar igualmente en el vellón junto con el aglutinante para garantizar una distribución homogénea. Al secar no deberá migrar del agua que se extrae. Con ello se quiere evitar que los lados exteriores del artículo contengan más agente de hidrofilación que el núcleo del vellón y des-

30

pués del corte se formen capas con distinta capacidad de almacenamiento de agua.

5 f) El agente de hidrofiliación aplicado deberá ser reticulable para que se vuelva insoluble en agua y no se pueda extraer por disolución por los efectos de la humedad ulteriores. El proceso de reticulación se deberá desarrollar totalmente bajo las condiciones bajo las cuales se reticula o bien vulvaniza el aglutinante.

10 g) De especial importancia es que, mediante la introducción de cantidades suficientes de agente de hidrofiliación, no se modifique desventajosamente el tacto del material de vellón aprestado, en especial que no se endurezca.

15 h) Los procesos que siguen al apresto: corte y esmerilado no deberán dificultarse cebando, por ejemplo, prematuramente los papeles de esmeril, debido a que el material de hidrofiliación tiene propiedades termoplásticas.

20 Todos los agentes de hidrofiliación hasta ahora propuestos no corresponden a la suma de las exigencias aquí mencionadas, cumplen solo una parte de ellas, siguiendo existiendo por lo tanto el cometido de hallar un agente de hidrofiliación correspondientemente adecuado.

25 El objeto de la presente invención es un procedimiento para mejorar la capacidad de retención de vapor de agua de sustratos textiles, especialmente de vellones básicos para cuero sintético, mediante tratamiento con agente de hidrofiliación, caracterizado porque como agentes de hidrofiliación se utilizan compuestos orgánicos polímeros, reticulables y/o reticulados, en estado sin reticular hidrosolubles, cuyas soluciones acuosas al 25% presenten un punto de enturbiamiento entre 25 y 95°C. Tienen preferencia aquellos compuestos

30

orgánicos polímeros hidrosolubles que en estado reticulado son insolubles en agua, pero sin embargo esponjables, y sin reticular presenten puntos de enturbiamiento entre 30 y 60°C en solución acuosa al 25%.

5 Se ha descubierto que el procedimiento de la presente invención conduce a resultados excelentes en el sentido de las exigencias arriba indicadas especialmente cuando como agentes de hidrofilación se emplean copolímeros de óxido etilénico y como mínimo un ulterior componente epóxido, especialmente óxido propilénico, que lleven en posición final grupos reticulables, especialmente aquellos del tipo de los compuestos metilólicos.

10 Los copoliésteres de óxido etilénico y como mínimo un ulterior componente epóxido, tal como preferentemente óxido propilénico, pero también, por ejemplo, óxido buténico, óxido ciclohexénico, epiclorohidrina, óxido estirénico, se pueden obtener según el actual estado de la técnica fácilmente como poliésteres de bloque mixto o poliésteres mixtos de bloque o copolímeros estáticos por reacción de los epóxidos con un alcohol iniciador, en la mayoría de los casos bajo catálisis alcalina y ulterior polimerización, dependiendo de la funcionalidad del alcohol iniciador, bien sea por ejemplo un monoalcohol, tal como metanol o butanol, un diol, tal como glicol, propilenglicol o un poliol, tal como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, azúcar o sorbita, etc, la funcionalidad del copoliéster que se forma.

20 Los copoliésteres especialmente adecuados según la presente invención son preferentemente trifuncionales, pero también se pueden emplear copoliésteres di- o tetra- o bien polifuncionales; proporcionalmente (hasta un 50% en peso), se

30

pueden emplear simultáneamente poliéteres monofuncionales.

Los copoliéteres tienen pesos moleculares entre aprox. 500 y 8500, preferentemente entre 2000 y 7000.

5 Agentes de hidrofilización especialmente preferentes son aquellos copoliéteres que contienen 35 - 80, preferentemente 40 - 75% en peso de óxido etilénico incorporado, pudiéndose haber incorporado simultáneamente, junto con el alcohol iniciador, como ulterior componente esencial, preferentemente óxido propilénico.

10 Los agentes de hidrofilización a emplear según la presente invención son preferentemente copoliéteres de la clase mencionada que llevan agrupaciones reticulables en posición final, es decir, aquellas agrupaciones que después de la aplicación permiten en el transcurso del procedimiento de
15 apresto una fijación de los copoliéteres aplicados sobre el sustrato, o bien el aglutinante, o que permiten una fijación por reacción entre sí o con un reactante de reticulación bajo desarrollo de un producto de reticulación insoluble, o bien por combinación de una o varias de estas posibilidades.

20 Como el procedimiento de apresto se desarrolla en la mayoría de los casos en medio acuoso con ulterior secado y reticulación, pudiéndose alcanzar temperaturas hasta 150°C, no debiera perturbarse la reticulación ni por la humedad ni por la entrada de aire, por otra parte, temperaturas de reticu-
25 lación de hasta 150°C son en todo caso usuales y posibles.

Como agrupaciones reticulables entran en consideración, por ejemplo, además del grupo OH que está presente por la fabricación, que se puede reticular, por ejemplo, con aldehidos bajo formación de acetal o bien formación de formal, o con compuestos de N-metilol, tales como metilolúreas o mela-

30

min-N-metilolmetiléteres, también por ejemplo los grupos carbo-
xilo formados por formación de semiéster, tal como ácido ftá-
lico, ácido maléico, ácido succínico, ácido adípico, que así-
mismo se pueden reticular con compuestos de metilol. También
5 entran en consideración agrupaciones insaturadas que se obtie-
nen, por ejemplo, por esterificación de los grupos OH en posi-
ción final con ácido (met)-acrilo o maléico o bien fumárico,
o también los grupos aliléter pudiéndose reticular estas agru-
paciones radicalmente consigo mismas o con el aglutinante,
10 en caso dado bajo empleo simultáneo de un reticulador adicio-
nal, tal como cianurato trialílico, acrilamida-metiloléter o
divinilbenceno.

De especial interés es la transformación de los
grupos finales OH de los copoliéteres en grupos N-metilol-al-
15 quiléter-uretano tal y como es fácilmente posible, por ejemplo,
por reacción de los copoliéteres con metoximetilisocianato. Es-
ta clase de grupos reticulables se puede hacer reaccionar,
es decir hacer reticular fácilmente por calor, en caso dado en
presencia de catalizadores ácidos, consigo mismo, con grupos OH,
20 grupos COOH o grupos amida.

Especialmente preferentes, debido al empleo
de reactantes usuales con buena capacidad de reacción y proce-
dimientos de obtención sencillos con muy buenas propiedades
en el sentido de las exigencias según la presente invención,
25 son los copoliéteres con agrupaciones reticulables en posición
final de fórmula general I



o bien sus productos de reacción con formaldehído.

Aquí representa R un resto alifático, cicloali-
30 fático, aralifático o aromático que se deriva de un isocianato

(1 + m)-funcional. m es un número entero de 1 - 3, preferentemente, sin embargo, con el valor 1, es decir, que R se deriva preferentemente de un isocianato difuncional.

5 La obtención de estos copoliéteres preferentes según la presente invención con agentes de hidrofiliación, con agrupaciones en posición final reticulables, se realizan según métodos usuales transformando en copoliéter que lleva grupos finales OH, o también las mezclas de tales copoliéteres, primeramente con un isocianato, preferentemente difuncional, 10 en un así llamado prepolímero de NCO o poliéterisocianato, en el que la parte principal de los grupos OH del poliéter han reaccionado en medio lado con el isocianato bifuncional, de manera que del poliéter, que originalmente representa, por ejemplo, un triol, se ha formado principalmente un triisocianato. 15 Para ello se ha de emplear, por lo general, un cierto exceso estequiométrico de isocianato, de manera que el prepolímero formado finalmente existe un reducido contenido en diisocianato libre, lo que sin embargo no actúa en forma perturbadora para la ulterior elaboración. El prepolímero así obtenido, que también se puede considerar como poliéterisocianato polifuncional, 20 donde la parte poliéter debido a la composición indicada es fuertemente hidrófilo, se hace reaccionar ahora con amoníaco acuoso formándose muy fácilmente la estructura úrea indicada en la fórmula general y formándose una solución acuosa del agente de hidrofiliación según la presente invención. Esta solución se mezcla preferentemente ahora con tanto formaldehído de manera que huele ligeramente a éste y después se puede emplear, 25 en caso dado después de agitar durante varias horas a 15 - 60°C y enfriamiento a continuación conforme a la presente invención.

30 Para la preparación del prepolímero de NCO o bien.

5 poliéterisocianato entran en consideración todos los di-, tri-
o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o
aromáticos conocidos. Preferentemente se emplean los diisocia-
natos, tales como por ejemplo hexametilendiisocianato, isofo-
rondiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato ó 4,4'-
y/o 2,4'-difenilmetandiisocianato.

10 Debido a su favorable reactividad y la buena
disponibilidad tienen especial preferencia aquí las mezclas
de isómeros de toluilendiisocianato industrialmente disponi-
bles, y bien los isocianatos alifáticos, tal como el isofo-
rondiisocianato o hexametilendiisocianato, a su vez presentan
las ventajas de la estabilidad al envejecimiento por la in-
fluencia de la luz.

15 La reacción del poliéterisocianato obtenido
con amoníaco se efectúa convenientemente con (pero no nece-
sariamente) con amoníaco acuoso, siendo arbitraria la cantidad
de agua, pero dimensionándose convenientemente de manera que
la poliésterúrea formada se obtenga directamente en una so-
lución al 5-60%. La cantidad de amoníaco empleada deberá ser
20 como mínimo equivalente al número de los grupos NCO libres
existentes, preferentemente corresponderan sin embargo a 2
hasta 3 veces esta cantidad. La cantidad de formaldehído a agre-
gar más adelante a la poliésterúrea deberá ser equivalente a la
cantidad de amoníaco empleada, convenientemente corresponderá,
25 sin embargo, aproximadamente a 1,5 hasta dos veces esta can-
tidad.

30 En lugar de formaldehído se pueden emplear na-
turalmente también otros agentes de reticulación en sí conoci-
dos, por ejemplo, resoles o compuestos de N-metilol de úrea,
de melamina o uretanos, biuretes o bienalofanatos, así como sus

éteres, tal como tris-metilolúrea o hexametilolmelamina y sus metiléteres.

La reticulación del agente de hidrofilización según la presente invención se efectua convenientemente en forma análoga a la reticulación de los demás compuestos metiló-
5 licos bajo catálisis con agentes ácidos, tales como ácido oxálico, ácido maléico, cloruro amónico, H_3PO_4 y otros. Estos se emplean, referido al agente de hidrofilización, en cantidades hasta un 3% en peso, preferentemente hasta un 1,5% en peso.
10 La reticulación se logra también sin estos aditivos, pero exige entonces temperaturas más altas o bien tiempos más largos. Generalmente se reticula a temperaturas entre 80 y 180°C, preferentemente a 110-150°C.

Según la presente invención se emplean simultáneamente en el baño de impregnación aquellos agentes de hidro-
15 filización termosensibles, reticulables y compatibles con el aglutinante que preferentemente representan copoliéteres de úrea de la fórmula general I arriba indicada o bien sus productos de reacción con formaldehido, donde m es preferentemente
20 igual a 1, R significa preferentemente un resto toluilo y el componente copoliéter se deriva preferentemente de un copoliéter trifuncional de óxido etilénico-óxido propilénico con una incorporación en óxido etilénico de un 40-65% y un peso molecular de 2000-7000.

25 Los agentes de hidrofilización se aplican preferentemente a partir de fase acuosa en cantidades de aplicación de sólido de un 5-50, preferentemente 10-35% en peso, referido al peso del sustrato.

El agente de hidrofilización se aplica, en una
30 forma de ejecución especial del procedimiento, sobre una sustan

5 cia soporte hidrófila, por ejemplo, amianto inorgánico, caolina, creta, talco, mineral molturado, serrín, especialmente sin embargo sobre ácido silícico finamente particulado, por ejemplo del tipo K 322 de la firma Degussa, Frankfurt, y se reticula previamente calentando la suspensión del agente de hidrofili-
10 zación y ácido silícico, que adicionalmente contiene como catalizador de reticulación ácido, tal como por ejemplo ácido oxálico o ácido maléico, por encima del punto de enturbiamiento del agente de hidrofili-
15 zación que se encuentra a temperaturas de 30 y 60°C, penetrando éste en el ácido silícico. Después de secar y reticular a temperaturas entre 100 y 160°C, preferentemente 130-150°C, se moltura a polvo el producto de reacción (proporción en ácido silícico 25-80, preferentemente 40-70% en peso), y da, después de amasar con agua, una suspensión de partícula fina, impregnable (contenido en sólidos preferentemente 25-40% en peso) que es compatible con los aglutinantes generalmente empleados, por ejemplo, un látex de copolímero de butadieno/acrilonitrilo ajustado en forma termosensible. La mezcla de impregnación contiene adicionalmente ulterio-
20 res agentes auxiliares, tales como por ejemplo azúfre, agente auxiliar de vulcanización, aceleradores, colorantes.

 Después de la impregnación, secado y vulcanización se obtiene un material de cuero sintético flexible que presenta un tacto suave y que después de cortar presenta en todas las capas una capacidad acumuladora de vapor de agua igualada.
25

 Los ejemplos a continuación explican el procedimiento sin por ello limitarle. Las partes indicadas y los porcentajes son indicaciones en peso siempre que no se señale otra cosa. El punto de enturbiamiento se determina calentando
30

lentamente una solución acuosa al 25% del agente de hidrofili-
lización en una probeta en el baño maria bajo ocasional agita-
ción con un termómetro. Se mide el punto de la temperatura en
la que al calentar se inicia un enturbiamiento reversible.

5 La reticulabilidad se determina aplicando una
solución acuosa al 25% del agente de hidrofiliación, en caso
dado después de agregar el agente auxiliar de reticulación,
sobre una placa de vidrio y calentando ésta entonces durante
30 minutos a 120°C en el armario secador. Un ulterior trata-
10 miento en el baño maria a 15-25° solo debe esponjar el mate-
rial reticulado pero no disolverle.

La blandura del producto de reticulación da
indicaciones sobre el tacto a esperar en la aplicación, se
califica subjetivamente, o bien se mide según Shore A.

15 Por ejemplo, como material de base para la
preparación del agente de hidrofiliación se emplean los si-
guientes copoliésteres:

Tipo A: Iniciador es glicerina, después se polimeriza con 60%
de óxido etilénico y 40% de
20 óxido propilénico,

Peso molecular aprox. 6500

Indice OH aprox. 26.

Tipo B: Corresponde al tipo A, pero, sin embargo,

Peso molecular aprox. 3000

25 Indice OH aprox. 56

Tipo C: Iniciador glicerina, después se copolimeriza con 45% de
óxido etilénico y 55% de óxido
propilénico

Peso molecular aprox. 6000.

30 Indice OH aprox. 28.

Tipo D: Iniciador trimetilolpropano, después se copolimeriza
45% de óxido etilénico y
55% de óxido propilénico

Peso molecular aprox. 3000

5

Indice OH aprox. 56.

Preparación del agente de hidrofiliación:

Tipo I: Agente de hidrofiliación termosensible con grupos finales carboxilo como agrupación reticulante:

10

100 partes de poliéter del tipo D se agitan con 10 partes de anhídrido de ácido succínico durante 10 horas a 80°C con lo que se presenta la formación del semiéster.

15

La solución acuosa al 25% del producto de reacción tiene un punto de enturbiamiento de 52°. 100 partes de la solución acuosa al 40% del producto de reacción se mezclan y agitan bien con 10 partes de una solución asimismo al 40% de hexametilmelaminmetiléter y 0,5 partes de cloruro amónico. Una película colada de esta solución forma, después de la reticulación, un producto reticulado que solo es esponjado por el agua, pero no disuelto. Dureza Shore A: 18

20

Tipo II: Agente de hidrofiliación termosensible con reticulabilidad con grupos finales insaturados.

25

La preparación se efectúa análogo al tipo I, pero en lugar del anhídrido de ácido succínico se emplea esta vez anhídrido de ácido maléico.

El producto de reacción tiene un punto de enturbiamiento de 53°C.

30

Para la reticulación se emplea como agente auxiliar acrilamidometilolmetiléter, ya que éste agente puede participar tanto a través del doble enlace como también

a través del grupo metilol en la reacción de reticulación: 100 partes de la solución acuosa al 30% del agente de hidrofilización se agitan bien con 8 partes de acrilamidometilol-metiléter y una parte de persulfato amónico. Una película colada de esta solución reticula a 120°C bajo desarrollo de un producto reticulado que ya no se disuelve en agua sino solo se esponja. Dureza Shore A: 23.

5

Tipo III: Agente de hidrofilización termosensible con grupos finales de N-metilolmetiléter-uretano reticulantes en posición final:

10

100 partes en peso de poliéter tipo B se agitan con 10 partes de metoximetilisocianato durante 8 horas a 50°C.

15

El producto de reacción tiene un punto de enturbiamiento de 56°C. En 100 partes de una solución aproximadamente al 50% del agente de hidrofilización en agua se disuelven 1,0 partes de cloruro amónico.

20

Una película colada de esta solución reticula a un producto que solo se esponja en agua, pero que sin embargo no es soluble. Dureza Shore A: 22

Tipo IV: Agente de hidrofilización termosensible con grupos reticulables en posición final según la fórmula general I (poliéter-úrea):

25

1250 partes de copoliéter del tipo A se agitan con 205 partes de una mezcla industrialmente pura de un 80% de 2,4-toluilendiisocianato y un 20% de 2,6-toluilendiisocianato durante 3,5 horas a 80°C bajo exclusión de humedad. El producto de reacción tiene ahora un contenido en NCO del 4,2%.

30

5 525 partes del poliéterisocianato así preparado se introducen y agitan a temperatura ambiente en una mezcla de 690 partes de agua y 79 partes de amoniaco acuoso aproximadamente al 24%. Se forma una solución acuosa que ahora huele solo debilmente a amoniaco y, después de unos 30 minutos, se mezcla con 75 partes de solución acuosa aproximadamente al 37% de formalina. Después de agitar durante 24 horas a aproximadamente 30°C y enfriamiento a temperatura ambiente

10 tiene la solución de producto formada, a temperatura ambiente, en la copa de Ford, tobera 4, un tiempo de paso de 40 segundos y un contenido en sólidos de aproximadamente un 40%. El punto de enturbiamiento del agente de hidrofilización así preparado se encuentra en aproximadamente 50°C.

15 100 partes de la solución de agente de hidrofilización se mezclan con una parte de ácido oxálico y se cuele a una película. Esta reticula a 120°C a una película altamente elástica, muy esponjable en agua, peso insoluble. Dureza Shore A: 19.

20 Tipo V: Agente de hidrofilización termosensible con grupos reticulables en posición final análogo al tipo IV. 1293 partes de copoliéter tipo C se agitan con 208 partes de una mezcla industrialmente pura de un 80% de 2,4- y un 20% de 2,6-toluilendiisocianato durante

25 3,5 horas a 80°C bajo exclusión de humedad. Tiene entonces el producto de reacción un contenido en NCO de un 5,2%.

30 525 partes de este poliéter isocianato se mezclan íntimamente a temperatura ambiente con una mezcla de

1144 partes de agua y 79 partes de amoniaco acuoso aproximadamente al 20% y la solución resultante se sigue agitando aún durante 30 minutos. Se agregan entonces 79 partes de solución aproximadamente al 37% de formalina y se sigue agitando durante unas 20 horas a temperatura ambiente.

La solución aproximadamente al 30% del agente de hidrofiliación obtenido tiene en la copa Ford, tobera 4, a unos 20°C un tiempo de paso de 14 segundos, el punto de enturbiamiento se encuentra en 37°C.

Después de agregar un 0,5% de ácido maléico, referido al sólido, reticula una película preparada de la solución a 120°C a un material de película altamente elástico que por el agua solo es esponjado, pero no disuelto. Dureza Shore A: 26.

Tipo VI: Agente de hidrofiliación termosensible análogo al tipo IV y V:

262 partes del poliéterisocianato del tipo IV y 262 partes del poliéterisocianato preparado según el procedimiento de obtención indicado para el tipo V se mezclan bien.

Esta mezcla se mezcla íntimamente a temperatura ambiente con una mezcla de 414 partes de agua y 79 partes de solución acuosa aproximadamente al 22% de amoniaco. Se agita después durante 30 minutos y se agregan 79 partes de solución aproximadamente al 37% de formalina. Después de mezclar bien a 25°C se deja reposar durante unas 24 horas.

El agente de hidrofiliación aproximadamente al 50%, así obtenido, tiene un tiempo de paso a 20°C en la

5 copa Ford, tobera 4, de aprox. 160 segundos. El punto de enturbiamiento se encuentra en 41-42°C. Después de agregar 0,5 partes de cloruro amónico reticula una película preparada de la solución a 80-120°C a una película altamente elástica, muy esponjable en agua, pero no hidrosoluble. Dureza Shore A: 24.

10 Los agentes de hidrofilización según el tipo IV-VI ofrecen la posibilidad para la obtención de películas hidrófilas con propiedades mecánicas especialmente buenas. Como muestran una excelente compatibilidad con los demás aglutinantes para los vellones de cuero sintético y presentan asimismo puntos de enturbiamiento en un margen de temperatura baja muy interesante se explica en el ejemplo de este agente de hidrofilización un ejemplo para la obtención según la presente invención de vellones de cuero de síntesis:

15 Materiales de vellón adecuados para el procedimiento de la presente invención se preparan preferentemente de fibras de mechón, pero también se pueden emplear vellones de fibras sinfín, que se han obtenido, por ejemplo, por el procedimiento de hilado de vellón. Como material de fibra entran en consideración, tanto las fibras sintéticas, por ejemplo, de poliamida, poliéster, poliolefina o poliacrilonitrilo, como también fibras de regenerado, por ejemplo, celulosa o fibras naturales tales como lana o algodón, en caso dado en mezcla entre sí. Además de las fibras de mechón usuales se pueden emplear también fibras encojibles, cuyo encojimiento sea iniciado más adelante por un tratamiento térmico, por ejemplo, aquellas a base de poliésteres o poliacrilonitrilo.

30 La preparación de los vellones se realiza según

procedimientos de coloración en seco y húmedos conocidos y comprenden, por ejemplo, las etapas

- 5 a) cardado, colocación cruzada, agujeteado y en caso dado encojimiento cuando se emplean fibras encojibles, o dispersión de las fibras, formación de hoja y deshidratado por absorción. Sigue el tratamiento ulterior y apresto mediante las etapas :
- b) impregnación, coagulación, secado, vulcanización,
- c) cortado y esmerilado.

10 EJEMPLO 1.-

Un vellón de fibra sintética de un 60% de fibras de poliamida 1,6/40 y 40% de fibras de poliéster 1,3/3,8 (encogibles) se produce por cardado y ulterior repetido agujeteado. Después de encoger con aire caliente se obtiene un

15 vellón con un peso por m² de 825 g, un espesor de 4,1 mm y un peso específico de 0,2 g/cm³. El vellón se impregna ahora con una mezcla de un látex de copolímero al 50% de butadieno/acrilonitrilo, que se ha carboxilado por la incorporación de ácido metacrílico, y el agente de hidrofilización tipo IV al 40% según

20 la presente invención en una proporción de mezcla de aproximadamente 1:1. A la mezcla se le habían agregado para la vulcanización del polímero de butadieno/-acrilonitrilo los componentes:

- | | | | |
|----|---|------------|---|
| 25 | Azúfre coloide | 1,5 partes | } dispersado en 11 partes de metileno-bis-naftalinsulfato sódico en solución acuosa al 5% |
| | N-dietilditiocarbamato de zinc | 0,8 partes | |
| | Óxido de zinc activo | 2,5 partes | |
| | para la pigmentación: | | |
| | Dióxido de titanio (tipo rutilo) | 2,0 partes | } |
| | Vulcanosolorange (fabricante BASF AG, Ludwigshafen) | 0,2 partes | |
| 30 | Para la estabilización: | | |

benzil-p-oxidifenilpoliglicoléter 10,0 partes
en solución acuosa al 20%

para el ajuste termosensible:

compuesto de organopolisiloxano 0,5 partes
según la publicación Alemana DAS 1.268.828

5 refiriéndose las cantidades adicionales indicadas en cada caso a 100 partes de sustancia seca de caucho.

El pH de la flota de apreso era de 8, el punto de coagulación de 40°C y la viscosidad de 200 mPas.

10 Después de impregnar y exprimir pasó el vellón un trayecto infrarrojo de actuación por ambos lados con una potencia de 10 Kw por lado a una velocidad de paso de 0,2m/min con lo que coaguló el aglutinante. A continuación se secó y vulcanizó (20 minutos a 110°C). Cantidad de sólido incorporada: 90% referido al peso de sustrato. El vellón se cortó
15 ahora en 4 capas con un espesor de aproximadamente 1,0 mm.

Los valores de medición de la capacidad de recepción de vapor de agua figuran en la tabla I, las propiedades mecánicas más importantes se señalan en la tabla II.

EJEMPLO 2.-

20 Se empleó el mismo vellón como en el ejemplo 1. Para el apresto se empleó el agente de hidrofiliación tipo IV en combinación con ácido silícico finamente repartido (tipo K 322, fabricante Degussa, Frankfurt) y en mezcla con el aglutinante empleado en el ejemplo 1.

25 La combinación ácido silícico/agente de hidrofiliación se preparó como sigue: una mezcla en proporción de una parte de ácido silícico: 5 partes de solución IV se secó bajo adición de un 0,2% de ácido maléico y se calentó ulteriormente durante 30 minutos a 150°C. Después de molturar se
30 amasó una parte de material seco con 1,5 partes de agua. Esta

suspensión se mezcló en proporción 1:1 con el aglutinante empleado en el ejemplo 1 y se dotó de los aditivos descritos en el ejemplo 1 y en igual dosificación. Con agua se diluyó a una concentración de sólido total de un 31% ajustándose un punto de coagulación de 44°C.

Con esta mezcla se impregnó el vellón que se terminó en la forma descrita en el ejemplo 1. Cantidad incorporada: 95% referido al peso de la fibra. Los valores de medición de la capacidad de recepción de vapor de agua figuran en la tabla I, las propiedades mecánicas más importantes en la tabla II.

EJEMPLO 3.- (Ejemplo comparativo).

Se impregnó el mismo vellón como descrito en el ejemplo 1 con la misma cantidad de látex de copolímero de butadieno/acrilonitrilo como en el ejemplo 1. No se agregó el agente de hidrofiliación pero sin embargo si se incorporaron en la misma dosificación los aditivos mencionados en el ejemplo 1. Después de terminar se obtuvo un vellón cuyas propiedades figuran en las tablas I y II. Cantidad de aglutinante incorporado: 100%, referido al peso de la fibra.

Explicaciones a la tabla I - Medición de la hidrofília:

De las distintas capas que se obtuvieron por cortado de los materiales de vellón se tomaron trozos de muestra con las dimensiones 2 x 5 cm y se secaron hasta obtener peso constante. A continuación se dejaron en una cámara de acondicionamiento donde existía una humedad relativa de un 45% donde se dejó durante 24 horas. La recepción de vapor de agua se determinó cuantitativamente en dependencia del tiempo. A continuación se efectuó la medición de la recepción de vapor de agua en una cámara acondicionada con un 86% de humedad

relativa, asimismo durante 24 horas. Para la medición de la cesión de humedad se introdujeron de nuevo las muestras en una cámara con 45% de humedad relativa y se pesaron en períodos temporales.

5 Los valores de medición reflejados en la tabla señalan las variaciones en peso de las probetas provocadas por la recepción de vapor de agua/cesión de vapor de agua de las distintas capas, siendo las columnas 1 y 4 en cada caso los cortes exteriores, las columnas 2 y 3 los cortes interiores.

10 De los datos se desprenden claramente que en el ejemplo 1 se aplicó un apresto hidrófilo cuya tendencia a la migración era muy reducida, pero legible en los reducidos valores de recepción de vapor de agua de las capas interiores con una humedad relativa del 85%, mientras ésta queda anulada en el ejemplo 2. El vellón según el ejemplo 3 prácticamente no tiene ninguna capacidad de acumulación de vapor de agua en las capas interiores. Los valores superiores de la capa exterior en comparación con las capas interiores se deben al hecho de que el emulsionante que procede del látex empleado para la aglutinación del vellón ha migrado en el transcurso del proceso de secado hacia la superficie, es decir, las capas exteriores ulteriores. La capacidad de acumulación de agua del material de vellón preparado según el ejemplo 2 está claramente elevada en las capas interiores con respecto al material de vellón preparado según el ejemplo 3.

25 Explicación a la tabla II - valores mecánicos:
La comparación muestra que en relación con el vellón fabricado según el ejemplo 3, que pertenece al actual estado de la técnica, la adición del agente de hidrofiliación

30

no ejerce influencias negativas sobre las propiedades mecánicas de los materiales de vellón.

TABLA I
Recepción y cesión de vapor de agua

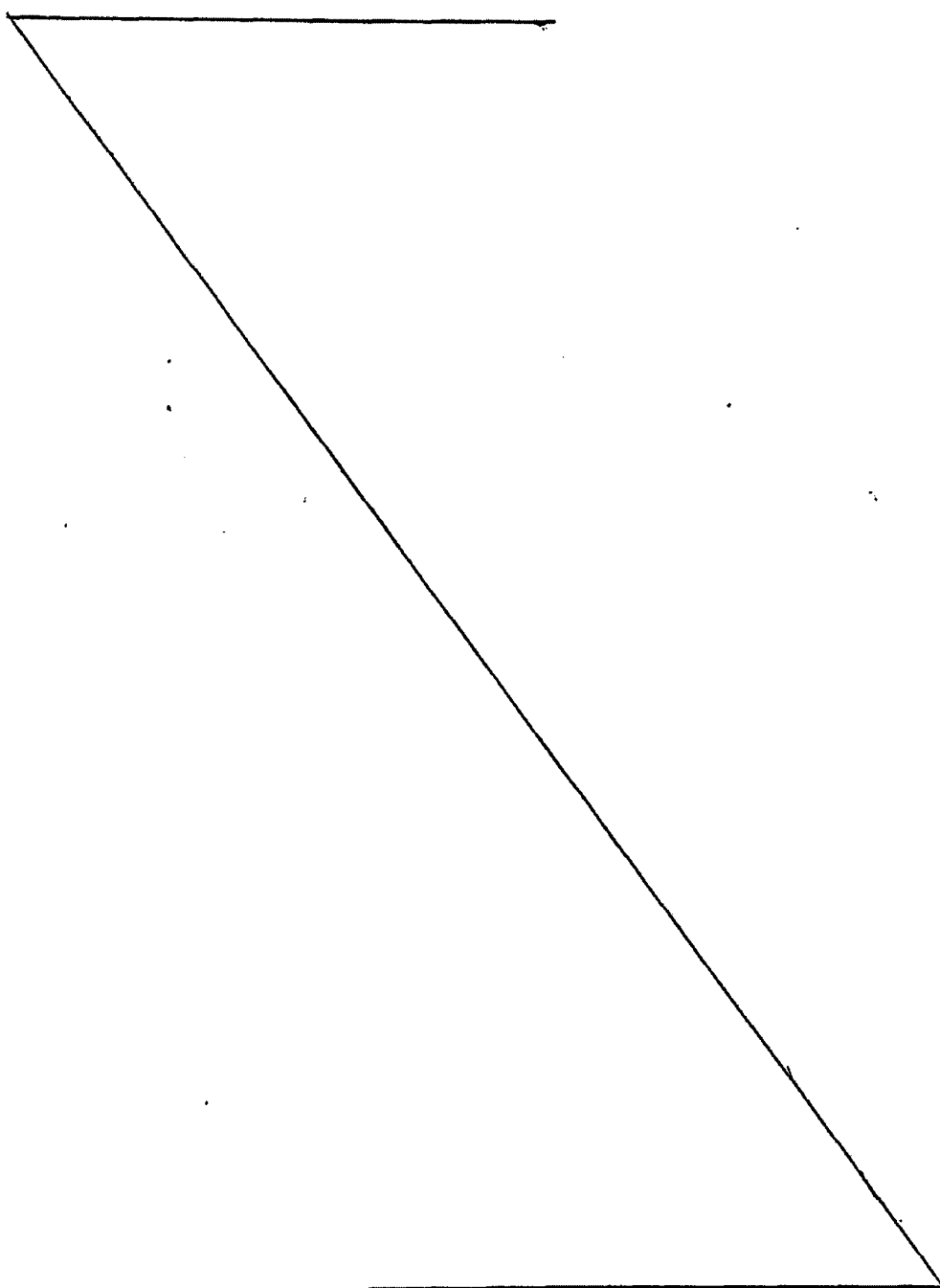
		Aumento y disminución del peso en % después de almacenar a									Permeabilidad al vapor de agua mg/h/cm ²
Vellón según el ejemplo nº	Corte nº	Humedad relativa 45%			Humedad relativa 45%			Humedad relativa 45%			
		4h	8h	24h	4h	8h	24h	4h	8h	24h	
1	1	1,05	1,05	1,05	2,60	2,85	4,65	1,60	1,40	1,25	21,3
	2	0,70	0,95	0,95	2,40	2,60	3,90	1,60	1,30	1,20	
	3	0,85	1,00	1,05	2,25	2,40	3,10	1,45	1,30	1,20	
	4	0,90	1,10	1,15	2,85	3,40	5,10	2,00	1,50	1,35	
2	1	1,05	1,05	1,05	3,65	3,70	4,10	1,30	1,25	1,15	22,7
	2	1,10	1,10	1,10	3,40	3,40	4,05	1,25	1,20	1,20	
	3	1,10	1,10	1,10	3,50	3,55	3,95	1,25	1,25	1,25	
	4	1,15	1,20	1,20	3,80	3,80	4,10	1,35	1,30	1,20	
3	1	0,20	0,20	0,20	2,50	2,50	2,90	0,20	0,20	0,20	23,1
	2	0,10	0,10	0,10	1,40	1,40	1,60	0,10	0,10	0,10	
	3	0,10	0,10	0,10	1,20	1,40	1,60	0,10	0,10	0,10	
	4	0,20	0,20	0,20	1,60	1,70	1,90	0,20	0,20	0,20	

TABLA II

	Resistencia /Alarga- a la trac- ción MPa longitudinal	Alarga- miento a la ro- tura % transversal	Resis- tencia al ras- gado de puntas N/mm		Resis- tencia al ras- gado N/mm		Alargamiento en el tensometro de Bally		
			longi- tudinal	trans- versal	longi- tudinal	trans- versal	lineal V %	perma- nente V %	presión bar
Ejemplo 1	4,9/110	12,1/86	52,0	76,0	29,0	39	25	10,0	3,2
Ejemplo 2	6,8/88	10,1/116	71,0	67,0	51,0	31	25	13,2	2,8
Ejemplo 3	6,6/109	9,3/118	71,8	57,3	41,5	31	25	6,5	2,3

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.

5



REIVINDICACIONES

5 1.-Procedimiento para mejorar la capacidad de recepción de vapor de agua de sustratos textiles, especialmente de vellones base de cuero sintético, mediante tratamiento con agentes de hidrofiliación, caracterizado porque se hidrofiliiza con agentes de hidrofiliación de compuestos orgánicos polímeros, reticulables y/o reticulados, en estado sin reticular solubles en agua, cuyas soluciones acuosas al 25% presentan un punto de enturbiamiento entre 25 y 95°C.

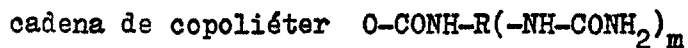
10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrofiliiza con compuestos polímero solubles en agua que en estado reticulado son insolubles en agua, pero sin embargo esponjables, y presentan puntos de enturbiamiento en estado sin reticular entre 30 y 60°C en solución acuosa al 25%.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se hidrofiliiza con poliéteres mixtos que llevan grupos reticulables en posición final del peso molecular 500 - 8500 a base de óxido etilénico y uno o varios óxidos alquilénicos ulteriores, preferentemente óxido propilénico.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 3, caracterizado porque se hidrofiliiza con copoliéteres trifuncionales con una proporción incorporada de un 40-75% en peso de óxido etilénico y pesos moleculares entre 2000 y 7000 con grupos reticulables en posición final.

25

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque se hidrofilita con copoliésteres con grupos en posición final de fórmula general



5 donde m representa un número entero de 1 - 3, preferentemente 1 y R significa un resto alifático, cicloalifático, aralifático que se deriva de un isocianato (1+m)-funcional, preferentemente difuncional, o bien sus productos de reacción con formaldehído.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el resto R en la fórmula general es un resto toluilo.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque los agentes de hidrofilitación se emplean durante el proceso de apresto usual en mezcla con ulterior aglutinante.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 7, caracterizado porque el agente de hidrofilitación se aplica previamente reticulado sobre una sustancia soporte finamente pulverizada y se emplea suspendida en esta forma.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque como sustancias soporte se emplea ácido silícico.

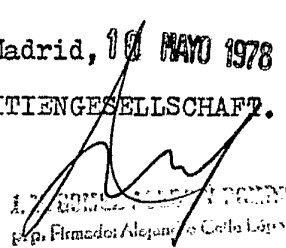
25 10.- Procedimiento para mejorar la capacidad de recepción de vapor de agua de sustratos textiles, tal y como

queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 10 MAYO 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.


A. J. ROSSO
Exp. Firmado: Alejandro Costa López

5