

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11 NUMERO	A1
	476.890	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	16-1-79.	

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 01 817.9	17 de enero de 1.978	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B, B06P, B06N	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PREPARADOS DE PIGMENTO PARA LA PIGMENTACION DE APRESTOS PARA EL CUERO E IMITACIONES DEL CUERO.

71 SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Leo Tork., Günter Kolb., Wolfgang Höhne

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de preparados de pigmento para la pigmentación de aprestos para el cuero e imitaciones del cuero.

5 Yá es conocido el teñir los agentes de apresto para el cuero y las imitaciones del cuero, insolubles en agua a base de poliuretano ó de ésteres de celulosa insolubles en agua con preparados de pigmento. Los preparados de pigmento aquí empleados contienen en la mayoría de los casos, además del pigmento y los aditivos usuales, tales como disolventes, además aglutinantes de pigmento a base de colodio, acetato de celulosa, acetobutirato de 10 celulosa, celulosa etílica ó copilímeros de cloruro de polivinilo-acetato de polivinilo, en caso dado bajo adición de plastificantes. Estos preparados de pigmento influyen desventajosamente las propiedades de los agentes de apresto para el cuero y las imitaciones del cuero y los artículos terminados. En especial endurecen el cuero 15 ó bién la imitación del cuero, producen los valores de pandeo en humedo y en seco y empeoran la resistencia al frío.

 Estas desventajas se intentan evitar empleando como aglutinantes para los pigmentos los mismos poliuretanos ó poliuretanos similares a los que se utilizan también como aglutinantes 20 en el apresto del cuero ó en el recubrimiento del cuero sintético. De ésta manera se pueden evitar parcialmente las desventajas mencionadas; sin embargo es necesario que para cada apresto se haya de emplear un preparado de pigmento exactamente ajustado, yá que, 25 por ejemplo, los poliuretanos entre sí y los poliuretanos con colodio y otros derivados de celulosa solo son muy limitadamente compatibles.

 Existía por lo tanto una necesidad para la obtención de preparados de pigmento que se pudiesen emplear universalmente para todos los agentes de apresto del cuero y de las imitaciones del cuero y que, además, no presentasen las desventajas de 30

los preparados de pigmento conocidos.

Objeto de la invención son, por lo tanto, preparados de pigmento que contienen un 2 hasta 70 % en peso de un pigmento inorgánico ú orgánico, dispersado en una solución de un
5 10 hasta un 49 % en peso de un copolímero insoluble en agua en un disolvente orgánico, conteniendo el copolímero un 40 hasta 60 % en peso de acrilato de etilo, un 30 hasta un 50 % en peso de metacrilato de metilo y un 5 hasta un 15 % en peso de acrilato ó metacrilato de oxietilo y/ó de propilo y que se prepara a 50 - 170°C
10 en presencia de un 0,5 hasta un 5.0 % en peso de un percompuesto orgánico ó un compuesto azóico suministrador de radicales a ésta temperatura en un disolvente orgánico.

Las indicaciones de los porcentajes se refieren aquí a la totalidad del preparado ó bién al copolímero.

15 Copolímeros preferentes tienen puntos de plastificación de -5°C hasta +25°C. Los copolímeros se preparan preferentemente con ciclohexanona, dimetilformamida ó etilglicol según el procedimiento de disolución.

Los preparados de pigmento pueden contener en caso
20 dado los aditivos usuales tales como agentes de formulación ó espesadores.

Disolventes adecuados para la obtención de los preparados de pigmento son los alcoholes tales como isobutanol, ciclohexanol, terc.-butanol, alcohol diacetónico, etilglicol,
25 glicolmonometiléter, cetonas, tales como metiletilcetona, ciclohexanona, ésteres, tales como acetato de butilo, ftalato de dimetilo ó etilglicolacetato ó amidas de ácido, tales como dimetilformamida ó metilpirrolidona y, proporcionalmente, hidrocarburos, tales como benceno, tolueno ó xileno. Tienen preferencia la ciclohexanona, la
30 dimetilformamida y el etilglicol.

Como donador de radicales se pueden emplear los percompuestos conocidos, solubles en medio orgánico, tales como los peróxidos diacíclicos, los perésteres ó las peretonas, ó los compuestos azóicos, tales como el dinitrilo del ácido azodiisobutírico.

5 Sí se emplea ciclohexanona como disolvente muestran los copolímeros una no uniformidad química muy reducida y tienen por lo tanto un excelente efecto recubridor, es decir, que evitan en alto grado la exudación de los pigmentos, ante todo al emplear mezclas de pigmentos orgánicos e inorgánicos.

10 Los preparados de pigmento se pueden obtener en forma sencilla por dispersión de los componentes en un aparato de desmenuzación en húmedo, por ejemplo, en un molino de rotor-estator, en un molino de perlas ó en un molino de bolas. El tamaño de partículas de los pigmentos dispersados deberá encontrarse entre
15 0,2 - 2 μ . Los pigmentos que están incorporados en los preparados de pigmento según la presente invención no están sometidos a ninguna limitación y pueden ser de naturaleza orgánica ó inorgánica. Pigmentos orgánicos adecuados son, por ejemplo, aquellos de la serie azóica, antraquinónica, azoporfínica, tioindigóica, dioxazínica,
20 ácido naftalintetracarboxílica ó ácido perilentetracarboxílica, así como colorantes enlacados tales como lacas de Ca, Mg ó Al de los colorantes conteniendo grupos ácido sulfónico y/ó ácido carboxílico, de los cuales se conoce un gran número, por ejemplo, por Colour -
25 Index, 2ª edición. Pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, los sulfuros de cinc, los sulfuros ó selénidos de cadmio, ultramarino, dióxidos de titanio, óxidos de hierro, compuesto de níquel ó cromo así como el hollín.

Los agentes de apresto del cuero orgánicos, que se pueden teñir con los preparados de pigmento según la presente invención, se describen, por ejemplo, en la patente alemana 1 174 937
30

y 1 278 064. Con los preparados de pigmento según la presente invención se pueden pigmentar caso todos los aglutinantes que están disueltos en disolventes orgánicos. Son especialmente adecuados para la pigmentación de sistemas de un solo componente y también de 2 componentes que contienen amina, de poliuretanos aromáticos y alifáticos y para lacas a base de derivados de celulosa, tal y como se emplean para el apresto de cuero ó sustitutos del cuero. La selección de los preparados de pigmento se efectua según el efecto de color deseado. Si se desea una alta fuerza cubridora se emplean preparados de pigmentos inorgánicos, sí por el contrario el sustrato tratado ha de mostrar una tonalidad de color transparente de alto brillo, se emplean preparados con pigmentos orgánicos. Además, se tienen en consideración las solideces dadas por los pigmentos, tales como solidez a la luz y a la migración, estabilidad al calor, etc.

Los preparados de pigmento según la presente invención tienen en comparación con los conocidos la ventaja de que son muy simples de obtener, que se pueden emplear en forma universal y que no influencian desventajosamente las propiedades de los agentes de apresto a pigmentar así como los sustratos, y que, en especial, no empeoran las solideces previamente dadas por los pigmentos. Ha demostrado ser sorprendente que los poliacrilatos empleados como resina de cobertura para los pigmentos a temperatura ambiente son termoplásticos y que poseen puntos de plastificación entre -5°C y $+25^{\circ}\text{C}$. Después de evaporar el disolvente en canales secadores forman éstos a temperatura ambiente, a partir de sus soluciones en disolventes orgánicos, unas películas cerradas de dureza y elasticidad graduada. Contrario a ésto suministran las resinas de acrilato blandas unos aprestos con tacto pegajoso y mala resistencia a la abrasión en caliente. Las resinas de acrilato demasiado duras

dán unos aprestos con mala resistencia al frío y reducida resistencia al flexionado en húmedo y en seco.

5 La adición de los conocidos plastificantes del tipo de los ésteres de ácido adípico ó de ácido ftálico sí bien produce un endurecimiento, por el contrario éstos compuestos migran más ó menos rápidamente, con lo que se retrotrae la plastificación y la superficie de la capa de apresto se vuelve pegajosa.

10 Al emplear mezclas de pigmentos de distintas clases se presenta en los preparados de pigmento con aglutinante a base de celulosa ó a base de acetato de polivinilo una exudación, ante todo de los pigmentos inorgánicos. Esto se evita mediante los preparados de pigmento según la presente invención y se mejora óptimamente la compatibilidad con los medios de recubrimiento más distintos, pudiendose emplear éstos universalmente para el teñido de
15 aglutinantes, por ejemplo, también para la estampación textil.

Ejemplo 1

20 En un autoclave VA con agitador de ancla se introducen 8 kg de ciclohexanona y el recinto del autoclave se evacua del aire y a 130°C de temperatura exterior se bombea una solución de 20 kg de acrilato de etilo, 16,8 kg de metacrilato de metilo, 3,2 kg de acrilato de oxietilo y 1 kg de peróxido benzoílico en 32 kg de ciclohexanona, en el transcurso de 2½ horas. Se obtiene después
25 de un tiempo de polimerización de 5 horas en total una solución de polímero al 50 %. El copolímero aislado tiene un punto de plastificación de +7°C y se puede emplear para la obtención de preparados de pigmento como aglutinante de pigmento.

30 6 kg del aglutinante de pigmento se diluyen con 3,07 kg de ciclohexanona y 30 g de trietanolamina, a ésto se agregan

900 g de hollín 170 S (Gasruss, Fa. Degussa) y se agita durante 20 minutos mediante un disolvedor a 2000 rpm. A continuación se moltura la dispersión de hollín en un molino de perlas con perlas de vidrio de 1 mm de diámetro bajo enfriamiento 1 - 2 veces hasta lograr la intensidad de negro y cobertura deseada.

Del preparado de pigmento se puede preparar una laca de colodio pigmentada de negro, que se emplea para el apresto del cuero, como sigue:

a) Pigmentación de una solución de colodio.

A una solución que se compone de 32 g de lana de colodio soluble en éster (humedecida con butanol, al 65 %, tipo normalizado 9 E), 40 g de Di-n-butilftalato, 15 g de aceite de ricino, 50 g de 2-etil-n-hexilacetato y 813 g de acetato de butilo se introducen bajo agitación en 50 g del preparado de hollín. Después de un tiempo de agitación de 5 minutos se obtiene una laca de colodio intensamente teñida de negro que es especialmente adecuada como apresto final de alto brillo sobre cuero esmerilado y totalmente cicatrizado.

20

b) Pigmentación de una laca de colodio emulsionable en agua.

A una solución que se compone de 53 g de una lana de colodio soluble en éster (humedecida con butanol, al 65 %, tipo normalizado 15 E), 24 g de Di-n-butilftalato, 4 g de aceite de ricino, 8 g de estearato de butilo, 110 g de acetato 2-etil-n-hecílico, 12 g de alcohol bencílico, 185 g de acetato n-butírico, 2 g de trietanolamina, 15 g de sulfosuccinato de sodio Di-n-octílico, 12 g de un producto de adición de unos 20 moles de óxido etilénico a 1 mol de nonilfenol, se agregan 50 g de preparado de hollín bajo agitación.

30

Después de una buena repartición de la dispersión del pigmento se emulsiona con 525 g de agua. La emusión negra, diluible con agua, obtenida, es muy bién adecuada como agente de apresto de negro intenso para cuero aprestado termoplasticamente, esmerilado y totalmente cicatrizado.

El preparado de hollín es también muy bién adecuado para la pigmentación de un poliuretano de dos componentes para el lacado de cuero, según el procedimiento de lacado en frío:

A una solución, que se compone de 70 g de un poliéster reticulable, poco reticulado con grupos OH en posición final, 30 g de acetato de etilo, 20 g de acetato de butilo, 20 g de ciclohexanona y 10 g de metilglicolacetato, se agregan bajo agitación con un agitador rápido a una velocidad de 200 - 300 rpm a 15 g del preparado de hollín. Después de un tiempo de agitación de 5 minutos se obtiene una dispersión de pigmento estable, finamente repartida, que después de agregar 41 g de un poliisocianato, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluilendiisocianato, y una sal de metal pesado como acelerador, es adecuado para el lacado de cuero por el procedimiento de lacado en frío. El cuero lacado obtenido según procedimiento conocidos se tiñe en forma igualada libre de estrias. La tonalidad de negro es floreada y altamente brillante. El poliéster empleado se obtiene de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano y tiene un peso molecular medio de 1000 hasta 3000.

Ejemplo 2

Como descrito en el ejemplo 1 se polimeriza una solución de monómero de 19 kg de acrilato de etilo, 17 kg de metacrilato de metilo, 4 kg de metacrilato de oxipropilo y 1 kg de dini-

trilo de ácido azodiisobutírico en 40 kg de ciclohexanona. La solución al 50 % del polímero se puede emplear directamente para la obtención de un preparado de pigmento. El copolímero aislado tiene un punto de plastificación de +10,5°C y se puede emplear para la obtención de preparados de pigmento como aglutinante de pigmento.

2,7 kg de aglutinante de pigmento se diluyen con 1,3 kg de dimetilformamida, se introducen 6 kg de pigmento de dióxido de titanio Bayertitan RC-K-20 y se agita durante 15 minutos mediante un disolvedor a 2000 rpm. Después de molturar en el molino de perlas se obtiene una pasta de pigmento muy bien dispersada, estable al almacenamiento.

Del preparado de pigmento se puede preparar como sigue una solución de poliuretano pigmentada que se emplea para el recubrimiento de textiles:

15

a) Pigmentación de un poliuretano de un solo componente.

A una solución que se compone de 25 g de un poliuretano, 45 cc de dimetilformamida y 30 cc de metiletilcetona, se agregan bajo agitación con un agitador rápido a una velocidad de 200 - 300 rpm, 8 g del preparado de pigmento de dióxido de titanio. Después de un tiempo de agitación de 3 - 5 minutos se obtiene una dispersión de pigmento finamente repartida, estable, que es muy bien adecuada para el recubrimiento de textiles según el procedimiento de inversión. Las películas de poliuretano obtenidas con el, según procedimientos conocidos sobre textiles, están teñidas en forma igualada y libres de estrias. El poliuretano de un solo componente empleado se prepara de un poliéster de ácido adípico y hexandiol/neopentilglicol con un peso molecular medio de 500 - 3000 y difenilmetan-4,4'-diisocianato y reacción a continuación con butandiol.

30

b) Pigmentación de un poliuretano de dos componentes.

A una solución que se compone de 30 g de un poliuretano reticulable con grupos OH en posición final y 70 g de acetato etílico, se agregan, después de adicionar 5 g de metiletilcetona bajo agitación con un agitador rápido a una velocidad de 200 - 300 rpm, 8 g de preparado de pigmento de dióxido de titanio. Después de un tiempo de agitación de 3 - 5 minutos se obtiene una dispersión de pigmento finamente repartida, estable, que después de agregar un poliisocianato, obtenido por reacción de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de toluilendiisocianato y una sal de metal pesado como acelerador, es adecuado para el recubrimiento de textiles por el procedimiento de inversión ó el procedimiento directo. Las películas de poliuretano preparadas con él, según procedimientos conocidos, tiñen en forma igualada y libre de estrias.

Ejemplo 3

3 kg del aglutinante de pigmento del ejemplo 1 se diluyen con 1 kg de ciclohexanona, se introducen 6 kg de pigmento de rojo de óxido de hierro y se agita durante 15 minutos mediante un disolvedor a 2000 rpm. A continuación se moltura la dispersión de pigmento en un molino de perlas con perlas de vidrio de 1 mm de diámetro bajo enfriamiento 1 - 2 veces hasta lograr la intensidad de color y cobertura deseada.

Para obtener pastas colorantes de igual viscosidad con otros pigmentos inorgánicos es necesario ajustar la proporción cuantitativa entre pigmento y aglutinante y disolvente al correspondiente en pigmento en cuestión.

Ejemplo 4

En 3,06 kg de aglutinante de pigmento del ejemplo 1, diluido con 5,74 kg de ciclohexanona, se introducen 12 kg de amarillo de pigmento 116 y se agita durante 20 minutos mediante el disolvedor a 2000 rpm. A continuación se moltura la dispersión de pigmento en un molino de perlas, con perlas de vidrio de 1 mm de diámetro, 1 - 2 veces bajo enfriamiento hasta alcanzar la intensidad de color y brillo necesario.

Preparados de pigmento igual de buenos se obtienen si en lugar de amarillo de pigmento 116 se emplean otros pigmentos orgánicos. Para obtener pastas de colorantes de igual consistencia es necesario, igual que en los pigmentos inorgánicos descritos en el ejemplo 3, ajustar la proporción cuantitativa entre pigmento : aglutinante y disolvente al pigmento correspondiente en cada caso.

Para el pigmentado de lacas de colodio (véase aplicación en el ejemplo 1) ó de soluciones de poliuretano (véase aplicación en los ejemplos 1 y 2) se emplean éstos preparados de pigmento bien solos ó en combinación con el preparado de pigmento de hollín descrito en el ejemplo 1 ó con el preparado de pigmento de dióxido de titanio (ejemplo 2) ó con los preparados de pigmento inorgánicos del ejemplo 3. Todas las pastas colorantes se pueden mezclar bien entre sí sin fenómenos de floculación y exudación; por lo tanto no se presentan lugares de amontonamiento, estrias de color ú oscilaciones en la tonalidad de color en el recubrimiento por inversión. Las tonalidades de color ajustadas con los preparados de pigmento se pueden reproducir bien en todo momento.

Ejemplo 5

Los preparados de pigmento mencionados en los ejemplos 1 - 4 son muy bien adecuados para la pigmentación de un poliuretano de dos componentes para el recubrimiento de cuero según el procedimiento de inversión. Para ello se procede como sigue:

200 g de p-toluilendiamina se disuelven en 800 g de metiletilcetona bajo agitación en el transcurso de 5 minutos. En la solución marrón amarillenta se introducen 200 g del preparado de pigmento de rojo de óxido de hierro. Si bien esta dispersión de pigmento es móvil como agua y altamente reactiva tiene una estabilidad al almacenamiento de varias semanas, después de reaccionar con un poliisocianato, es muy bien adecuada para el recubrimiento de cuero según el procedimiento de inversión. Las películas de poliuretano obtenidas con él, según procedimientos conocidos están teñidas en forma igualada libres de estrias. El poliisocianato empleado se obtiene por reacción de p-toluilendiisocianato con un poliéster de ácido adípico, ácido tereftálico y dietilenglicol con un peso molecular de 1000 - 3000.

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 preparados de pigmento para la pigmentación de aprestos para el cuero e imitaciones del cuero, caracterizado porque un 2 - 20 % en peso, referido a la totalidad del preparado, de un pigmento inorgánico ú orgánico, se dispersa, en un aparato desmenuzador en mojado, en una solución de un 10 - 49 % en peso, referido a la totalidad del preparado, de un copolímero hidrosoluble en un disolvente orgánico, que se prepara por copolimerización de un 40 - 60 % en peso de acrilato de etilo, un 30 - 50 % en peso de metacrilato de metilo y un 5 - 15 % en peso de acrilato ó metacrilato de oxietilo y/ó de propilo a 50 - 170°C en presencia de 0,5 - 5,0 % en peso, referido a la suma de los monómeros, de un percompuesto, ó de un compuesto azóico donador de radicales, a 50 - 170°C en un disolvente orgánico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente empleado en los preparados es ciclohexanona, dimetilformamida ó etilglicol.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente empleado para la obtención del polímero es ciclohexanona, dimetilformamida ó etilglicol.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero muestra un punto de plastificación de -5 hasta +25°C.
5. Procedimiento para la obtención de preparados de pigmento para la pigmentación de aprestos para el cuero e imitaciones

del cuero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 MAR. 1979

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEDO Y COMPA
P. p. Firmador J. Suarez Diaz