



201176

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

201176

por "PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE CUERO", a favor de la firma suiza, CIBA, Sociéte Anonyme, de Basilea (Suiza).

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Sabido es que cuero, particularmente el que ha sido tratado con sales de cromo, solas, o en combinaci6n con otras materias curtientes, tiene que hacerse, antes del teñido, otra vez humectable mediante agua, con tal que haya sido secado des pués del proceso de curtido. Para hacer humectable el cuero, re sulta usual utilizar agentes mojantes. Para estas finalidades llegan a aplicaci6n diversos tipos de mojantes que presentan, no obstante, ciertas desventajas. Algunos agentes mojantes usuales pueden causar un inconveniente aclaramiento de la sub siguiente coloraci6n, mientras que con empleo de otros agentes de humectaci6n el cuero puede obtener un indeseado brillo gra siento. Cuero tratado con ciertos medios mojantes presenta la desventaja de que, con teñido por una cara del cuerpo, el colo rante se va colando, es decir, que asimismo, la otra cara del cuero es teñida parcialmente. De este modo pueden originarse

10.

15.

201176



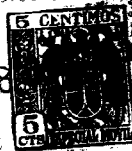
28

irregulares coloraciones, manchadas.

- Ahora bien, se ha encontrado de modo sorprendente, que se puede teñir cuero que ha sido curtido con sales de cromo, solas, o en combinación con otros medios curtientes libres de grupos hidroxilo fenólicos, de una manera ventajosa, si se trata el cuero, antes o durante el teñido con productos reaccionales de, a lo menos, 4 moles de un óxido de alfa,beta-alquileno por un mol de un compuesto orgánico que presenta, a lo menos, un grupo amino básico, primario o secundario, o un grupo amino básico terciario y, además, aun, un grupo hidroxilo alcohólico, o con sales derivadas de ellos.
- 5.
- 10.

- Como materias de partida para la preparación de los productos reaccionales a aplicar según el invento, entran en consideración óxidos de alfa,beta-alquileno, como óxido de etileno, óxido de propileno, o glicida. Productos particularmente valiosos son obtenidos, partiendo de óxido de etileno.
- 15.

- Como compuestos orgánicos que presentan, por lo menos, un grupo amino básico, primario o secundario, o un grupo amino básico terciario y, además, aún, un grupo hidroxilo alcohólico, pueden llegar a aplicación aminas de las series alifática, aromática, y alicíclica. De la serie alifática se citan: monoaminas, por ejemplo, metil-, etil-, dietil-, butil-, hexilamina, dodecilamina, cetil-, oleil, octadecilamina, además: poliaminas, como etilendiamina o trietilentetramina. Se puede tomar recurso, asimismo, a derivados básicos de tales aminas, como ésteres de oxiaminas con ácidos grasos superiores, por ejemplo, éster de ácido de trietanolamina-coco, o amidas parciales de poliaminas con ácidos grasos, por ejemplo, la trietilentetramina monoacilada con ácido graso de coco. De las aminas de la serie aromática entran en cuen
- 20.
- 25.
- 30.



28  
**201176**

ta, ante todo, aminas de la serie de los benzoles y de las naftalinas, con cadenas laterales de alquilo con, por ejemplo, 8-18 átomos-C. De la serie alicíclica son empleadas, de preferencia, aminas resinosas como abietilamina, abietilmetilamina, la mezcla amínica correspondientes al aceite tállico, el cual contiene, además de alquilaminas superiores, asimismo, aminas de resina, o abietilamina hidrogenada.

5.

Productos apropiados para las finalidades del presente invento, son aquellos que resultan obtenibles por reacción de 1 mol de una amina con, a lo menos, 4 moles, por ejemplo, 4-50 moles, de un óxido de alquileo, por ejemplo, el producto de transposición de 1 mol de dodecilamina con, aproximadamente, 6 moles de óxido de etileno, los de 1 mol de oleilamina con 6, 8, o 16 moles de óxido de etileno, además, los de 1 mol de estearilamina con 8 o 16 moles de óxido de etileno. También los productos de condensación de 1 mol de amina de resina con 10 moles de óxido de etileno resultan muy adecuados para las finalidades de la presente solicitud.

10.

15.

20.

25.

30.

La preparación de los productos de condensación tiene lugar según los métodos usuales para la obtención de productos de esta índole. Puede efectuarse, por ejemplo, por transposición de los componentes en el calor. Resulta conveniente adicionar el óxido de alquileo a la amina, no de una vez, sino paulatinamente, adicionándolo o, respectivamente, introduciéndolo en éste, por ejemplo, en estado gaseoso, o líquido, al aminocompuesto, a una temperatura a la cual el óxido de alquileo entra en reacción, por ejemplo, a 50-200° C. Eventualmente se puede trabajar en recipiente cerrado y bajo presión, ventajosamente, con 2 - 10 ats.efs. En caso de necesidad pueden ser adicionados catalizadores a la mezcla

201176<sup>28 D</sup>



reaccional. Como tales entran en consideración, de preferencia, substancias que presentan reacción alcalina, como sodio metálico, hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, o sales alcalinas de ácidos carboxílicos de peso molecular inferior.

5.

Los productos de condensación que llegan a aplicación según la invención, son solubles en el agua, o fácilmente dispersables en la misma. La hidrosolubilidad puede ser eventualmente aumentada por simple formación de sal, o por introducción de grupos que intensifican la hidrosolubilidad. Así pueden ser aplicadas, por ejemplo, sales de amonio cuaternarias que presentan cadenas de alquilenglicol que se derivan de

10.

óxidos de alfa, beta-alquilenos, y que son obtenidas, por ejemplo, por adición de medios de alquilización a los productos

15.

de transposición de las aminas primarias, secundarias, y terciarias de la índole mencionada al principio, con los óxidos de alquilenos. Se cita la sal de amonio cuaternaria que se origina si se cuaterniza el producto de transposición de oleilamina con 6 - 10 moles de óxido de etileno mediante sulfato de dimetilo.

20.

En vez de los productos reaccionales de óxido de alquilenos con las aminas primarias, secundarias, o terciarias de la índole mencionada al principio, pueden ser empleados, asimismo, productos que son obtenidos por introducción de cadenas de éter poliglicólico con un número correspondiente de grupos etéreos, en las aminas.

25.

En el tejido según el invento del cuero curtido son empleadas soluciones o dispersiones de los productos de condensación.

30.

En lugar de un producto de condensación individual

201176



- se puede tomar recurso, asimismo, a una mezcla de varios de tales productos. Los productos de condensación pueden llegar a aplicación, antes o durante el teñido. Si se lleva a cabo el tratamiento antes del teñido, entonces pueden utilizarse las soluciones o dispersiones, asimismo, juntamente con otras substancias que usualmente llegan a aplicación para el engrasado o batanado del cuero. Si se lleva a cabo el tratamiento con los productos de condensación simultáneamente con el engrasado, entonces pueden ser disueltos, o respectivamente, dispersados los aceites sulfonados empleados para el engrasado y el producto de condensación en el mismo baño. En este caso es ventajosamente llevado a cabo el tratamiento del cuero a temperatura aumentada, por ejemplo a 40-60°. Puede tener lugar en el tonel; no obstante, resulta posible, asimismo, que se efectúe el engrasado con el cepillo, o a mano. Otra forma de ejecución del invento puede consistir en el detalle que el cuero, curtido al cromo, es engrasado sin previo deseado con un aceite sulfonado, no siendo sometido, sino entonces, al tratamiento con el producto de condensación. Al efecto pueden tener lugar el engrasado y el tratamiento posterior a temperatura igual, de preferencia aumentada, o el engrasado puede ser llevado a cabo a temperatura aumentada y el tratamiento posterior a temperatura ordinaria. Al efecto resulta posible, disolver el producto de condensación en el baño lubricador empleado; pero el tratamiento con el producto de condensación puede tener lugar, asimismo, en un baño nuevo.

Otra posibilidad de la aplicación de los productos de condensación existe al batanar el cuero. El baño de batanado puede contener, además del producto de condensación, aún otras substancias adicionadas usualmente, por ejemplo, amoníaco

201176



co. El batanado puede efectuarse a temperatura ordinaria o aumentada, a cuyo efecto se trabaja, de preferencia, en el tonel.

5. Si los productos de condensación llegan a aplicación antes del teñido, ésto puede tener lugar entonces de modo independiente del tiempo del teñido, o directamente antes del teñido. Se puede secar el cuero, por ejemplo, después del tratamiento y engrasado. En el teñido subsiguiente es absorbido el colorante uniformemente con un matiz saturado.

10. Los productos de condensación pueden ser adicionados, asimismo, al agua, con la cual el cuero es batanado antes del teñido, pudiéndose teñir, inmediatamente después, el cuero así humectado. Si la aplicación de los productos de condensación tiene lugar durante el teñido, entonces son disueltos o dispersados en el baño tintóreo. Los teñidos pueden llevarse a cabo, tanto con el cepillo, como asimismo en el tonel tintorero, del modo usual.

15. Como cueros pueden emplearse cualesquiera cueros que hayan sido curtidos con sales de cromo solas, o en combinación con otras materias curtientes, exentas de grupos hidroxilo fenólicos. Como curtientes diferentes de sales de cromo, libres de grupos hidroxilo fenólicos, entran en consideración sales de aluminio, sales de circonio, o determinados curtientes sintéticos.

20. Coloraciones particularmente hermosas son obtenidas con empleo de los productos de condensación según el invento con colorantes para cuero ácidos y director, como por ejemplo.

Melantherin BH (melantherina BH) (Schultz: Cuadros de colorantes 393)

30. Direktgelb T (amarillo directo T) (Colour Index N° 620  
Schultz Cuadros de colorantes 703)

201176 28 D



- Trisulfonbraun B (pardo trisulfónico B) (Colour Index Nº 561  
Schultz Cuadros de colorantes Nº 696)
- Citronin 000 (citronina 0 0 0) (Colour Index Nº 145  
Schultz Cuadros de colorantes Nº 180)
- 5. Orange R (anaranjado R) (Colour Index Nº 161  
Schultz Cuadros de colorantes Nº 198)
- Roccelin (Roccelin) (Colour Index Nº 176  
Schultz Cuadros de colorantes Nº 206)
- Direktblau 3B (azul directo 3B) (Colour Index Nº 477  
Schultz Cuadros de colorantes Nº 471)

10. del cromocompuesto dando coloración verde del monoazocolorante a base de 1-oxi-2-amino-5-nitrobenzol diazotado y ácido 2-aminonaftalin-6-sulfónico.

15. En los siguientes ejemplos, significan partes, partes en peso, y la relación de partes en peso a partes en volumen es idéntica a aquella entre el quilogramo y el litro; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

EJEMPLO 1.

20. Cuero curtido al cromo, es tratado sin previo secado, con la triple cantidad de agua de 50° que contiene 2% de un aceite sulfonado y 0,5% del producto de condensación, descrito más abajo (calculada sobre el peso del cuero descarnado), durante 3/4 de hora en el tonel. Seguidamente el cuero es secado y preparado para el teñido.

25. Se tiñe con el cepillo bajo empleo de una solución de colorante que contiene 3,7 g/l de Chromledergelb T (amarillo para cuero curtido al cromo T) (Colour Index Nº 620), y 5/l de ácido fórmico.

Se obtiene una colocación uniforme saturada. La aptitud de absorción del cuero corresponde, aproximadamente, a la de un cuero de curtido vegetal.

30. El producto de condensación empleado fué preparado

201176



del modo siguiente:

5. A 150 partes de abietilamina hidrogenada son introducidas a 160-170° en presencia de 0,1 parte de sodio metálico finamente dispersado, en el decurso de, aproximadamente, 5 horas, 207 partes de óxido de etileno. El producto reaccional forma un aceite bastante espeso, que resulta en agua claramente soluble.

10. La abietilamina hidrogenada empleada para la transposición, es caracterizada por las siguientes constantes:

Pt<sup>2</sup>. eb. 5 187-211°

viscosidad 25° 4670 centistokes, densidad 25° 0,997

contenido de nitrógeno 4,2-4,5% equivalente de neutralización 317.

15. Una amina de resina con estas constantes es obtenible en el comercio bajo la denominación de "Rosinamine D" (Rosinamina D).

EJEMPLO 2.

20. De la misma manera, como se indica en el Ejemplo 1, puede ser preparado, asimismo, cuero agamuzado para el teñido. El cuero es engrasado, por ejemplo, después del descarnado y neutralización con un 2 por ciento de aceite para rojo turco, del modo usual. Al cabo de 30 minutos se adiciona un 0,5 por ciento del producto de condensación descrito en el ejemplo 1 y sigue tratando el cuero todavía durante media hora a 50°. (Los números de por cientos están calculados sobre el peso del cuero descarnado). Seguidamente es preparado el cuero del modo usual para el teñido, de manera que el cuero agamuzado es batanado con agua caliente, bajo adición de un 2 por ciento de amoníaco, después de su sobado, extendido y pulido.

25.

30.

201176



5. El teñido tiene lugar en el baño tintóreo con una proporción de baño de 1:10 a 50-60°. Al baño se añade un 2 por ciento de amoníaco y un 2,6 por ciento de Melantherin BH (melantherina BH) (Schultz Farbstofftabellen) Schultz Cuadros de colorantes, Nº 393). El teñido dura 1 1/2 horas. Seguidamente es fijado el colorante por adición de un 5 por ciento de ácido fórmico durante media hora.

10. El cuero, previamente tratado con el producto de condensación, puede ser rápidamente batanado, pudiendo lograrse una coloración saturada.

EJEMPLO 3.

15. Se procede del modo descrito en el Ejemplo 1, o 2, si bien utilizando, en vez del producto de condensación mencionado en dichos ejemplos, un producto de condensación a base de oleilamina y óxido de etileno, que fué preparado del siguiente modo:

20. 100 partes de oleilamina técnica son mezcladas con 1 parte de sodio finamente dispersado y calentadas a 140°, incorporando seguidamente óxido de etileno a 135-140°. Tan pronto que el óxido de etileno es rápidamente absorbido, se baja la temperatura reaccional a 120-125° y se continúa con la incorporación del óxido de etileno hasta la absorción de 113 partes de óxido de etileno. El producto reaccional, obtenible de este modo, resulta prácticamente claramente soluble en agua

25. EJEMPLO 4.

30. Cuero seco, curtido al cromo, es batanado en el tonel a 40°, con una solución del producto de condensación, descrito más adelante, hasta que la humectación está completa. Proporción de baño 1:10. La solución contiene un dos por ciento de producto de condensación, referido al cuero seco.

201176



El subsiguiente teñido puede tener lugar del modo usual, como descrito en el Ejemplo 1, o 2.

En lugar de la amina libre puede utilizarse, asimismo, una sal derivada de la misma.

5. El producto de condensación arriba empleado puede ser preparado de la siguiente manera:

10. Un alquilbenzol que está obtenible en el comercio bajo la denominación de Neolen 400, o de Cronite Alkane, fué nitrado del modo acostumbrado, transponiendo el grupo nitro por reducción con hierro y ácido en el grupo amino.

15. En 92 partes de esta amina fueron incorporadas, a aproximadamente 140°, bajo adición de 0,25 partes de sodio, finamente dispersado, 146 partes de óxido de etileno en el curso de algunas horas. El producto reaccional forma en el frío una masa semisólida, pardo clara, que resulta hidrosoluble.

EJEMPLO 5.

20. Cueros curtidos al cromo, secos, engrasados, son 3-4 veces acepillados, con una solución de colorante que contiene por litro

3 g del producto de condensación a base de abietilamina hidrogenada y óxido de etileno, descrito en el Ejemplo 1

25. 11 g de Chromledergelb T (amarillo para cuero curtido al cromo, T) (Colour Index Nº 620),

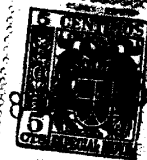
15 g de ácido fórmico concentrado, siendo, seguidamente, aclarados y secados.

Es obtenida una coloración saturada uniforme.

EJEMPLO 6.

30. Cuero agamuzado es teñido, sin batonado previo, en el

201176



en el tonel durante 1 hora, hasta quedar totalmente llevado a cabo, en un baño tintóreo que contiene un

4% de amoniaco

0,5% del producto de condensación a base de abieta mina hidrogenada y óxido de etileno, descrito en el ejemplo 1,

4,4% de Chromledergelg T (amarillo para cuero croma do T) (Colour Index Nº 620)

600% de agua

10. referido al peso de cuero secado al aire. La coloración es posteriormente fijada por adición de un 8 por ciento de ácido fórmico en dos porciones en el curso de media hora. Se obtiene una coloración uniforme.

15. En vez del producto de condensación utilizado en este ejemplo, puede llegar a aplicación, asimismo, una cantidad equivalente de un producto de condensación de 77 partes de óxido de etileno y 30 partes de éster de ácido graso de trietanolamina-coco.

20. El invento, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las explicadas a título de ejemplo, empleando, a tal fin, las proporciones, tiempos y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

N O T A

25. Hecha la descripción del presente invento, se hace

201176



constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 63439, depositada el día 29 de diciembre de 1950, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para el teñido de cuero que ha sido curtido con sales de cromo solas, o en combinación con otras materias curtientes libres de grupos hidroxilo fenólicos, caracterizado porque el cuero es tratado, antes o durante el teñido, con productos de reacción de, a lo menos, 4 moles de un óxido de alfa,beta-alquileno por un mol de un compuesto orgánico que presenta, por lo menos, un grupo amino primario o secundario, básico, o un grupo amino terciario básico, y además, todavía, un grupo hidroxilo alcohólico, o sales derivadas de ellos.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se toma recurso a derivados de óxido de etileno.
15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utilizan compuestos con, a lo menos, un radical alifático, o alicíclico de, por lo menos, 8 átomos-C.
20. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3ª, caracterizado porque se emplean derivados de óxido de etileno de aminocompuestos de la serie alifática que contienen, a lo menos, un radical con 12 átomos-C.
25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3ª, caracterizado porque se toma recurso a derivados de óxido de etileno de aminas resinosas.
30. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3ª, y 5ª, caracterizado porque se emplea el producto de conden-

201176



sación de 1 mol de abietilamina hidrogenada y 10 moles de óxido de etileno.

5. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4ª, caracterizado porque se utiliza el producto de condensación de 1 mol de oleilamina con 6 moles de óxido de etileno.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7ª, caracterizado porque se emplea cuero curtido al cromo-

10. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el cuero es tratado con los compuestos citados en las reivindicaciones 1-7, secado y, seguidamente, teñido con el cepillo o en el baño tintóreo.

15. 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8ª, caracterizado porque el cuero es batanado con agua, bajo adición de los compuestos citados en las Reivindicaciones 1-7, u otra vez humectado, y seguidamente teñido con el baño tintóreo.

20. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque el cuero curtido es teñido bajo adición de los compuestos citados en las reivindicaciones 1-7ª, al baño tintóreo.

12ª.- Procedimiento para el teñido de cuero.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 28 de diciembre de 1951.

CIBA, Société Anonyme.

p.a. JAIME SERN