

AÑO 1958

Expediente núm.



242705

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de

Böhme Fettchemie, G.m.b.H., de nacionalidad
alemana domiciliado en Düsseldorf (Alemania)
calle de Henkelstrasse núm. 67.

por:

«MEJORAS», en el objeto de la patente principal núm. 230.730n
que fué concedida en 1º de marzo de 1958 por
«PROCEDIMIENTO PARA LA IMPREGNACION DEL CUERO»,



242705

C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 230.730",
por "PROCEDIMIENTO PARA LA IMPREGNACION DEL CUERO", a favor de
la firma alemana BOHME FETTCHEMIE G.m.b.H., domiciliada en
DUSSELDORF (Alemania), Henkelstrasse, 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente certificado de adición se refiere a unas mejoras en el objeto de la patente principal nº 230.730, por "Procedimiento para la impregnación del cuero".

5. El objeto de la patente principal es un procedimiento para la impregnación de cuero con soluciones que contienen compuestos complejos de metal orgánicos, obtenidos por transposición de sales metálicas básicas polivalentes, con ésteres fosfóricos ácidos de compuestos de hidroxilo de peso molecular más elevado, eventualmente en presencia de alcoholes monovalentes
10. de bajo peso molecular. Particularmente se utiliza compuestos



27 JUN 1966

242705

complejos orgánicos a base de sales básicas de aluminio o bien de cromo que están disueltas en metanol o en etanol, y de mono- o di-ésteres ácidos del ácido fosfórico con hidroxilcompuestos de peso molecular más elevado. Estos compuestos complejos dan

5. impregnaciones hidrorrepelentes o bien impermeabilizadoras al agua, si se trata con ellos el cuero.

Ahora bien, se ha encontrado que la impermeabilidad al agua o bien la resistencia al agua según la patente principal de cueros tratados puede ser mejorada esencialmente, cuando

10. tiene lugar un tratamiento previo de los cueros con compuestos orgánicos hidrosolubles, o dispersables en agua, de actividad compleja. Como compuestos con actividad de complejo entran en consideración derivados que contienen radicales lipófilos, de ácidos tri- o polibásicos inorgánicos u orgánicos que contienen

15. por lo menos dos grupos libres que forman sales, que son aptos para formar complejos, como son utilizados según el procedimiento de la patente española nº 225.417 para el aumento de la resistencia al agua del cuero. Estos compuestos contienen como componentes de ácido inorgánicos, por ejemplo: ácido bórico,

20. ácido fosfórico, ácido arsénico, como ácidos orgánicos: ácido cítrico, ácido trimesínico, ácido trimelítico, ácido melítico, ácido diadipínico, ácido etantetraacético, ácidos sulfoftálicos, ácidos oxiftálicos, ácido pirogálico, ácido pirogalolcarboxílico, etc. Además entran en cuenta ácidos que contienen radica-

25. les lipófilos de peso molecular más elevado y que son obtenidos, por ejemplo, mediante transposición de ácidos grasos insaturados de peso molecular más elevado, alcoholes grasos u olefinas con ácido maleico, como por ejemplo los productos de condensación de ácido oleico, ácido graso linoleico, ácido graso de aceite de soja, y similares, con uno o varios moles de este

30.

242705

ácido.

- Mientras que los ácidos carboxílico tri- o polibásicos de peso molecular más elevado, citados en último lugar, son utilizables ya como tales, los ácidos inorgánicos tri- o polibásicos, citados en primer lugar, o bien los ácidos carboxílicos orgánicos tri- o polibásicos de bajo peso molecular, pueden ser transformados por esterificación parcial, o por amidación parcial con alcoholes de peso molecular más elevado o aminas que contienen radicales lipófilos, en compuestos de actividad compleja, tal como han de ser utilizados según la invención. Estos productos son materias conocidas, o son obtenibles de manera sencilla por camino conocido. Pero en lugar de estos compuestos también se puede utilizar para estas finalidades cualesquiera otros compuestos que llevan, además de por lo menos un radical lipófilo, a lo menos dos grupos que forman sal de actividad compleja.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Como ejemplo para los compuestos de actividad compleja utilizados según la invención han de indicarse los compuestos siguientes: fosfato de dodecilo ácido, fosfato de octadecenilo ácido, borato de hexadecilo, arseniato de octadecenilo, citrato de hexadecilo ácido, sulfoftalato de dodecilo ácido, mononaftenilamida de ácido cítrico, monooctadecilamida de ácido cítrico y similares, que son aplicados como tales o en forma de sus sales.
- 20.

- Los radicales lipófilos de estos compuestos pueden presentar carácter alifático, cicloalifático, alifático-aromático o alifático-cicloalifático, pueden contener interrupciones de oxígeno, azufre y nitrógeno y llevar, asimismo, sustituyentes que contienen oxígeno, azufre o nitrógeno. Presentan interés particular, por ejemplo, los ésteres de ácidos orgánicos o inorgánicos, tri- o polibásicos con alcoholes grasos
- 25.
 - 30.

24270527



etoxilados de peso molecular más elevado con 1-10 moles, preferentemente, 1-3 moles de óxido de etileno.

El tratamiento de los cueros con soluciones o dispersiones acuosas de este compuesto tiene lugar del modo usual.

5. En general se necesita 1 a 10%, preferentemente 2 a 5% de los compuesto de actividad de complejo referidos al peso del pellejo raspado.

10. Después de este tratamiento previo de los cueros tiene lugar una fase de impregnación ulterior según la patente principal. Como medio de impregnación son utilizadas las soluciones de compuestos complejos de metal orgánicos que se han originado por transposición de sales metálicas polivalentes básicas con ésteres ácidos de ácido fosfórico y compuestos de hidroxilo de peso molecular más elevado, eventualmente en presencia de alcoholes monovalentes de bajo peso molecular.

15. La preparación de las sales complejas orgánicas utilizadas constituye el objeto de la patente alemana 37.868. Al efecto se parte de sales básicas de metales polivalentes con ácidos inorgánicos u orgánicos, o sea por ejemplo de cloruro de cromo básico, nitrato de aluminio básico, cloruro de titanio básico, etc. Como ésteres fosfóricos entran en consideración mono- y diésteres ácidos del ácido ortofosfórico, es decir por ejemplo éster mono- o dioctilfosfórico, éster mono- o dodecilfosfórico, éster mono- o dioleilfosfórico, o bien ésteres de otros hidroxilcompuestos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-aromáticos o cicloalifático-aromáticos. También se puede partir de mezclas ácidas de ésteres, como son obtenidas por ejemplo por reacción de pentóxido de fosforo con compuestos de hidroxilo de peso molecular más elevado. Como alcoholes monovalentes de bajo peso molecular entran en cuenta en primera

242705²⁷

- línea metanol y etanol. Las soluciones obtenidas de esta manera representan disoluciones de los compuestos complejos metálicos en los alcoholes monovalentes de bajo peso molecular que con potestativamente diluibles con agua, siendo utilizados en esta forma para la impregnación del cuero. En la preparación de los compuestos de complejo metálico anteriores no se está obligado a recurrir al procedimiento antes indicado, sino que es posible servirse también de otra modalidad de preparación, bajo la presuposición de que al efecto se vayan originando complejos de ésteres alkilfosfóricos metálicos solubles que presentan carácter catiónico. Productos de esta naturaleza son obtenidos también, si las sales metálicas básicas son elaboradas con fosfatos ácidos de alkilo en la masa fundida.

- El tratamiento de los cueros con estas soluciones tiene lugar del modo usual por inmersión, batanado, al cepillo o por afelpado, o por ejemplo, en el abrillantado de la crizneja por atomización mediante pistolas atomizadoras. Puesto que los compuestos complejos también tienen propiedades engrasadoras, quedan ahorrados, según la cuantía de las cantidades de aplicación, entera o parcialmente, los productos engrasadores. Para el procedimiento según la invención se necesita más o menos 1 a 10%, preferentemente 4-8% de los compuestos complejos, referidos a peso de raspado de los cueros. Para la aplicación mediante cepillo, o bien para la atomización son utilizadas, convenientemente, soluciones al 1-10%, preferentemente al 1-3% . En vez de las soluciones acuosas son utilizables, asimismo, soluciones en disolventes orgánicos, como por ejemplo en tricloroetileno, alcohol isopropílico, benceno, etc.

- El presente procedimiento puede ser aplicado para la impregnación de cueros curtidos de curtición mineral, vegetal



27

242705

sintética, resinosa, formaldehídica y combinada.

Las ventajas del presente procedimiento estriban en el hecho de que en virtud de la impregnación en dos fases según el invento son obtenidos cueros con propiedades particularmente

5. valiosas, ya que el tratamiento previo repercute en la mejora de la impermeabilidad al agua, en tanto que debido al sucesivo tratamiento según la patente principal son hechas hidrorrepelentes las fibras de cuero individuales, de modo que las fibras presentan aún solamente una aptitud de aspiración reducida. Además,
10. se obtiene una impregnación a fondo esencialmente más fácil y rápida, incluso de cueros más gruesos, con cantidades de aplicación esencialmente más reducidas. La ventaja del procedimiento según la invención repercute particularmente en los cueros de curtición combinada, como por ejemplo en los cueros
15. de suela, flexibles de curtición combinada. La utilidad y el valor de un cuero de esta naturaleza depende decisivamente de la permeabilidad al agua bajo condiciones de uso, es decir bajo presión, que es mejorada notablemente por el presente tratamiento combinado.

20. E J E M P L O 1.

- Crizneja, o bien cueros de suela, previamente curtidos con 0,5-1% de óxido de cromo y acabados de curtir con más o menos 20% de productos curtientes vegetales que en el corte de
25. cuero presentan un pH de 3,8 a 4,2, son tratados después del secado a un contenido en agua de aproximadamente 50 a 60°, en el tonel de aire caliente con 1,5 a 3% de la sal amónica de un dodeciléster fosfórico ácido y con 10 a 30% de agua. El tiempo operatorio con alimentación de aire caliente a unos
30. 60° es de 30 minutos a 1 hora. El corte de cuero presenta un pH de 4,5-5,0 y es ajustado hacia el final del tiempo de régi-



242705

27

men con ácido fórmico (aproximadamente 0,5%) a más o menos 3,5. Seguidamente los cueros son sacados del baño y almacenados durante la noche en el caballete.

5. En baño nuevo se lleva a cabo un tratamiento posterior en el tonel sin alimentación de aire caliente a una temperatura de 30 a 40° con un tiempo de régimen de aproximadamente una hora, con 15-30% de agua y 15-25% de una solución de sal compleja de cromo al 30% que es preparada de la manera siguiente:

10. 257 partes en peso de una solución metanólica que contiene 17,5 partes en peso de cloruro de cromo trivalente básico al 33%, son mezcladas con una solución de 14,75 partes en peso de mezcla técnica de ésteres alkilfosfóricos (radicales alkilo C₁₂-C₁₈) en 85 partes en peso de metanol. La mezcla es hervida durante 5 horas al reflujo y entonces es destilada una parte del metanol.

15. Seguidamente es neutralizado en el mismo baño con 1,5 a 2,5% de bicarbonato sódico (referido a la sal de cromo compleja). A continuación a ello tiene lugar un breve enjuagado en el tonel. Después del almacenaje en caballete durante la noche, batido y secado a 25-30°, el cuero es acabado de elaborar de modo normal. Al efecto es conveniente secar posteriormente los cueros secos durante un breve tiempo a temperaturas de 50-70°. De esta manera el efecto de impregnación alcanza su valor máximo. Si no es posteriormente secado a temperatura

20. aumentada no se presenta este valor máximo, sino durante el almacenamiento del cuero.

25.

E J E M P L O 2.

30. Cueros Waterproof lubricados y posteriormente curtidos, son tratados con 1-4% de la sal amónica del éster monododecilo cítrico y con un 10 a 30% de agua. El tiempo de régimen es de



242705

30 minutos a 1 hora con alimentación de aire caliente en el tonel de aire caliente. Los cueros así tratados son almacenados durante la noche en el caballete. Una grasa Waterproof que contiene 20% de la solución de la sal compleja de cromo según el ejemplo 1, es incorporada por abatanado en el tonel de aire caliente bajo las condiciones usuales.

E J E M P L O 3.

Cueros curtidos al cromo y cueros ASA neutralizados son previamente engrasados y posteriormente tratados con 0,5-4% de un aceite lubricante consistente en una mezcla de 40% de aceite de tiburón, 10% de aceite mineral, 40% de aceite de esperma y 10% de la sal amónica de un ácido alkilmalónico, cuyo radical alkilo presenta la longitud de cadena de $C_{12}-C_{18}$, y aproximadamente 100% de baño a temperatura de lubricación. Tiempo de régimen unos 30-45 minutos. Al final del tiempo de régimen es acidificado con ácido fórmico a un pH aproximado de 3,5. Seguidamente se coloca en el caballete, se almacena durante la noche y se trata posteriormente con 10% de la solución de sal compleja de cromo al 30%, mencionada en el ejemplo 1, con 50-100% de baño a unos 40°. Tiempo de régimen 30 minutos hasta una hora. El secado y demás elaboración ulterior tiene lugar de modo normal.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.

= . =



N O T A

242705

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana núm. B 45.133 IVc/28a, de fecha 28 de Junio de 1.957:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal, nº 230.730, por "Procedimiento para la impregnación del cuero", caracterizadas porque el cuero, para el aumento ulterior de la resistencia al agua, es tratado previamente con compuestos de complejo activo hidrosolubles, o bien dispersables en agua, a base de derivados que contienen radicales lipófilos de ácidos inorgánicos u orgánicos tri- o polibásicos o sus sales.

10. 2. Mejoras en el objeto de la patente principal, núm. 230.730, por "Procedimiento para la impregnación del cuero.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Junio de 1.958.

BOHME FETTCHEMIE G.m.b.H.

p. a.

JAI ME ISERN MIRALLES
P. P.