



301 712

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE ENGRASE"
a favor de la firma alemana BÖHME FETT-CHEMIE GmbH., residente
Henkelstr. 67, DÜSSELDORF, (Alemania).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los agentes de engrase, emulsionables en agua, para cueros y pieles se preparan en general mediante sulfatación de grasas, aceites o ceras insaturados, naturales y/o sintéticos, con los agentes de sulfatación ordinarios, como por ejemplo el
5. ácido sulfúrico técnico. Para ello se lleva normalmente la sulfatación, que principalmente ataca las ligaduras dobles, tan sólo hasta lograr una emulsionabilidad en agua suficiente, de modo que los productos de sulfatación obtenidos suelen tener todavía un índice de yodo residual considerable. El carácter insaturado que ello ocasiona influye desfavorablemente tanto en la es-
 - 10.

301712



tabilidad a la oxidación (conservación en almacén) de los agentes de engrase como en la estabilidad a la luz de los cueros engrasados con ellos.

- Ahora se ha descubierto que se logra preparar agentes de engrase para cueros y para pieles con buena estabilidad a la oxidación y a la luz si en primer lugar se cloran incompletamente, por los métodos usuales, las materias de partida insaturadas, hasta la saturación parcial de las ligaduras insaturadas, y los productos así tratados previamente se sulfatan luego de manera ordinaria hasta alcanzar una emulsionabilidad en agua suficiente.
- 5.
- 10.

- Según el grado de la cloración, puede variarse más o menos el carácter insaturado de los materiales de partida y con ello las propiedades de los productos finales sulfatados.
- 15.
- 20.
- 25.

Como materiales de partida para este procedimiento entran en consideración los hidrocarburos, alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres y similares insaturados y de peso



301712

- molecular elevado, o sea, por ejemplo, olefinas como el dodeceno, el octadeceno y el escualeno, ésteres de alcoholes insaturados de peso molecular elevado, con 12 a 20 átomos de carbono, en particular del alcohol oleílico o de otros alcoholes monoinsaturados o poliinsaturados con ácidos carboxílicos y ésteres cualesquiera, monobásicos o polibásicos, de peso molecular alto o bajo, de tales alcoholes. Entrán además en consideración los ésteres de ácidos grasos insaturados de peso molecular elevado, o de sus mezclas, como los glicéridos de origen natural,
5. cuya porción de ácido graso puede estar monoinsaturada o poliinsaturada, por ejemplo aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de pata de buey, aceite de arenque, aceite de hígado de bacalao, aceite de hígado de
10. tiburón o de ballena; y asimismo las ceras insaturadas, como el aceite de esperma, o también sus productos de transformación. Igualmente cabe considerar como materiales de partida los ésteres de ácidos grasos insaturados con alcoholes monovalentes o
15. polivalentes de la serie alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, lo mismo que los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y mezclas de alcoholes, y los ésteres mixtos insaturados de alcoholes polivalentes y diversos ácidos carboxílicos insaturados. Son utilizables además los ésteres en que tanto la
20. porción ácida como la alcohólica tienen un radical hidrocarburo insaturado olefínicamente una o varias veces, Los materiales de
25. partida preferidos son las grasas, las ceras y los aceites naturales, animales insaturados y vegetales, por su buena aptitud y fácil asequibilidad.



301712

- La cloración de los materiales de partida insaturados puede realizarse de diversas maneras. Cabe recurrir a los métodos comúnmente conocidos de la aducción de cloro, como por ejemplo la introducción de cloro gaseoso en el material de partida que se ha de clorar, para lo cual puede en ocasiones diluirse la preparación con disolventes. Pero también es posible, por ejemplo, agregar en forma de una disolución en un disolvente inerte el cloro que se ha de añadir al material que se ha de clorar, En todo caso debe cuidarse, mediante la refrigeración pertinente, de derivar el calor que se origina, a fin de evitar perjuicios a causa de las reacciones secundarias.
- 5.
- 10.

- La sulfatación de los materiales de partida insaturados incompletamente clorados se efectúa de la manera ordinaria con 10 a 35%, y de preferencia 12 a 20%, de ácido sulfúrico técnico (al 98%), en relación al material que se sulfata, y por debajo de 40°C de preferencia a 15-30° C. Si por medio de la cloración incompleta se disminuyen más intensamente los índices de yodo de los materiales de partida insaturados, por ejemplo a menos de 35, se necesitan por lo general mayores cantidades de ácido sulfúrico para sulfatar suficientemente, mientras que manteniéndose a índices de yodo elevados, por ejemplo desde 50, se necesitan por lo general menores cantidades de ácido sulfúrico. En lugar del ácido sulfúrico técnico pueden utilizarse también, en principio, otros agentes de sulfatación conocidos, como por ejemplo el ácido clorosulfónico, el óleum o el trióxido de azufre. El lavado y la neutralización de los productos de sulfatación obtenidos pueden realizarse de la manera ordinaria, ya sea lavando con soluciones salinas saturadas
- 15.
- 20.
- 25.



301712

- o semisaturadas y neutralizando consecutivamente, ya sea mediante una combinación de neutralización y lavado, en la que el producto de la sulfatación se introduce en una solución de amoníaco al 5% que contiene alrededor del 80 al 85% de la cantidad de amoníaco necesaria para la neutralización. Después de separar la capa segregada de agua salina, la neutralización puede llevarse a término de la manera usual. Sin embargo, es posible también realizar únicamente una neutralización, sin lavado especial.
- 5.
10. En el caso de que se originen productos de sulfatación de color obscuro, como ocurre a veces al sulfatar aceite de arenque parcialmente clorado, es posible blanquear y desodorizar los productos de la sulfatación en la gama de pH ligeramente ácida, por ejemplo en combinación con la neutralización por lavado a un pH de 2,5 a 3, con 5 a 15% (en relación al producto de sulfatación) de superóxido de hidrógeno al 40%, a unos 50° C. No obstante, pueden emplearse también otros blanqueadores y otros procedimientos de blanqueo, eventualmente con otros valores de pH.
- 15.
20. De esta manera se obtienen engrasadores emulgibles en agua, poco sensibles a la oxidación y muy estables frente a la luz y al almacenamiento, que, comparados con los productos de sulfatación no previamente clorados, se solidifican a temperaturas más bajas y tienden menos a la formación y a la segregación de sales.
- 25.

Pero el procedimiento de este invento aporta ventajas no solamente por lo que atañe a la estabilidad de los agentes de engrase obtenidos, sino también en la aplicación al cue-



ro. Sorprendentemente, los engrasadores de este invento proporcionan, comparados con los productos de sulfatación no tratados previamente, un efecto de engrase notablemente más suave y flexible, así como un tacto más pleno del cuero, el cual sólo se puede lograr, cuando se emplean los engrasadores usuales, mediante entretenidos ensayos de combinación con otras sustancias auxiliares, como emulgentes especiales, grasas neutras, etc.

Los productos de sulfatación que se han descrito deben aplicarse normalmente solos, pero en casos apropiados pueden utilizarse también en combinación con aceites neutros y emulgentes sintéticos de carácter aniónico, catiónico y no iónico. Por aceites neutros se entienden aceites, grasas y ceras naturales y sintéticos, de origen vegetal, animal o mineral, que pueden ser también clorados.

E J E M P L O 1

En un matraz provisto de serpentín refrigerador, se depositó un aceite de esperma enfriado hasta 8°C y filtrado, con los índices S 2,5, V 135 y J 81. Agitando intensamente, se introdujo despacio gas de cloro, al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 17°C mediante refrigeración. El progreso de la reacción se siguió mediante pesadas y se interrumpió la cloración en cuanto se hubo absorbido 10,1% cloro. Seguidamente se lavó con agua y con solución diluída de bicarbonato sódico el producto de la reacción, que presentó los índices S 1,7 y J 38,2 y un contenido de cloro de 10,1%. Luego se sulfató este producto intermedio con 15% de ácido sulfúrico contónico (al

301712



- 98%) a temperatura de 28 a 30° C, según procedimiento conocido, se le agitó durante una hora y después se le añadió a una solución de amoníaco al 5% que contenía 80% de la cantidad de amoníaco necesaria para la neutralización completa, sin que la temperatura sobrepasara los 30 a 40° C. Para separar la capa acuosa salina se dejó reposar durante la noche a unos 50° C y luego se decantó la capa acuosa salina y se neutralizó a un pH final de 7,0, con amoníaco técnico, el producto bruto de la sulfatación. Se obtuvo un aceite amarillo límpido, que se mantuvo uniforme aún después de almacenamiento prolongado y no mostró ninguna clase de segregaciones ni otros cambios.
- 5.
- 10.

- Unas empellas curtidas al cromo y recurtidas con curtientes sintéticos o curtientes de resina se remojaron en el barril, a 60°C y durante 45 minutos, por medio de un baño al 250%, con 4,5 a 5,5% del producto de sulfatación obtenido, en concepto de sustancias engrasante, en relación al cuero. Las pieles, secadas y acabadas de la manera ordinaria, se distinguieron por un tacto plenamente blando y flexible, buena resistencia al graneado y buena estabilidad a la luz.
- 15.

20. EJEMPLO 2

- Un aceite de hígado de bacalao con los índices S 8 a 10 y J 140 a 150 se trató, despacio y refrigerando, con una solución de tetracloruro de carbono que contenía 10% de cloro. La rapidez de adición se ajustó de modo que la temperatura se mantuviera a 15° C. Después de la absorción de 9,7% de cloro, se lavó con agua y se destiló el disolvente. El producto de la reacción tenía los índices S 9,4 y J 99,8 y un contenido de clo-
- 25.



301712

- ro de 9,7%. El producto de la cloración fué sulfatado según el ejemplo 1 con 15% de ácido sulfúrico técnico y, después de incorporado a la solución de amoníaco al 5%, fué blanqueado y desodorizado con 10% de superóxido de hidrógeno al 40%, a 50°C,
5. durante 10 a 15 minutos y agitando. Se dejo la preparación en reposo durante la noche, con lo cual el producto de la sulfatación se separó de la mezcla de agua salina. Después de decantar el producto de la sulfatación, se neutralizó éste por completo a pH 7,0 con amoníaco técnico. Se obtuvo un aceite límpido de color pardoamarillento claro, que se podía emulsionar en agua con facilidad.
- 10.

- Unas pieles de revestimiento hechas de cuero de bcerro, curtidas al cromo y teñidas, se ablandaron en el barril, a 60°C y durante 45 minutos, por medio de un baño al 250% con
15. 6 a 8% de substancia engrasadora constituida por una mezcla de 77% del producto de sulfatación exterior, 20% de filtrado de aceite de esperma y 3% de una mezcla de alcoholes grasos técnicos con cadenas de $C_{12}-C_{18}$ de longitud, hecha reaccionar con 8 moles de óxido de etileno.

20. Las pieles, secadas y acabadas de la manera ordinaria, se distinguieron por un tacto blando, flexible y pleno, así como por buena estabilidad a la luz.

E J E M P L O 3

25. Se cloró parcialmente un aceite de pescado del Perú con los índices S 0,4, V 196, J 181 y OH 13,5, hasta obtener



301712

- los índices S 5,2, J 130,4, OH 13,4 y 9,0 de porcentaje de cloro. El producto de cloración obtenido se hizo reaccionar con 15% de ácido sulfúrico técnico y neutralización con amoníaco, junto con una operación de blanqueo y desodorización según el ejemplo 2.
- 5.

Se obtuvo un aceite límpido, de color pardocamari-
lento claro y emulsionable en agua.

- Una ampolla de curtido combinado se ablandó en el barril a 60° C, durante 45 minutos, por medio de una baño al 250% con 4,5 a 6,0 % de substancia engrasante constituida por una mezcla de 75% del producto de sulfatación anterior y 25% del aceite de hígado de pescado parcialmente clorado, pero insulfatado, y se secó y acabó de la manera ordinaria. Se obtuvo una empella plena y fléxible, con buen cuadro de graneado.
- 10.

15. EJEMPLO 4

- A una mezcla de aceite de hígado de pescado con los índices S 17,5, V 186,1, y J 125,4 se adicionó cloro hasta obtener los índices S 11,9 y J 82,4 y 10,1 % de cloro. El producto de la cloración se sulfató, blanqueó y desodorizó según el ejemplo 2. Se obtuvo un aceite límpido, amarillo claro, emulsionable en agua,
- 20.

- Unos cueros para guantes hechos de piel de cordero, curtidos al cromo y teñidos de color pastel, se ablandaron en el barril, a 60° C y durante 45 minutos, por medio de un baño al 250% con 4 a 6 % de substancia engrasadora, constituida por una mezcla de 60% del producto de sulfatación anterior, 20% del
- 25.



301712

- aceite de hígado de pescado parcialmente clorado, pero no sulfatado, 15% de aceite de parafina de viscosidad 50° E a 20° C y 5% de una mezcla, hecha reaccionar con 8 moles de óxido de etileno, de alcoholes grasos técnicos con cadenas de $C_{12}-C_{18}$ de longitud y se secaron y acabaron de la manera ordinaria, Se obtuvieron cueros para guantes sumamente blandos y flexibles, así como deslizables, de buena solidez a la luz.
- 5.

EJEMPLO 5

- Un aceite de semilla de té, con un índice inicial de yodo de 85 a 90, fue clorado parcialmente hasta obtener un índice de yodo de 45 y sulfatado según el ejemplo 1 con 18% de ácido sulfúrico técnico. Después de la neutralización se obtuvo un aceite límpido, de color pardo amarillento y emulsionable en agua.
- 10.
- Unas empellas curtidas al cromo y recurtidas con curtientes sintéticos o de resina se ablandaron en el barril a 60°C y durante 45 minutos, por medio de un baño al 250% con 4,5 a 5,5 % de substancia engrasante, constituida por una mezcla de 70% del producto de sulfatación anterior y 30% del aceite de semilla de té, parcialmente clorado pero no sulfatado, se secaron y se acabaron. Las ampollas obtenidas se distinguieron por un tacto pleno, blando y flexible, así como por buena solidez a la luz.
- 15.
- 20.



301712

EJEMPLO 6

Se cloró parcialmente una trioleína técnica, con índice de yodo de 85 a 90, hasta un índice de yodo de 50 aproximadamente, y se la sulfató y neutralizó según el ejemplo 1.

5. Unos cueros de revestimiento blancos o teñidos de color pastel se ablandaron en el barril a 60° C y durante 45 minutos, por medio de una bañó al 250% con 6 a 8 % de substancia engrasante constituida por una mezcla de 70% del producto de sulfatación anterior, 26% de la trioleína parcialmente clorada, pero no sulfatada, y 4% de una monoetanolamida de ácido de grasa de coco hecha reaccionar con 4 moles de óxido de etileno, se secaron y se acabaron.
- 10.

15. Los cueros de revestimiento obtenidos se distinguieron por buena solidez a la luz y por un tacto blando, flexible y pleno.



301712

NOTA

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente alemana n° B 72 557 IVb/12 del 5 de Julio de 1963.

5. 1. Procedimiento para la preparación de agentes de engrase, emulsionables en agua, para cueros y pieles, caracterizado por clorarse parcialmente, en primer lugar, según procedimientos conocidos, compuestos insaturados que contienen radicales lipófilos y por sulfatarse y neutralizarse de manera ordinaria los productos así tratados previamente, que contienen todavía ligaduras insaturadas.
10. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por adicionarse a las materias de partida insaturadas 3 a 15%, y de preferencia 5 a 10%, de cloro.
15. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y la 2, caracterizado por proseguirse la cliración hasta que el índice de yodo de las materias de partida insaturadas está reducido en el 20 a 70%, y de preferencia en el 30 a 50%.
20. 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por efectuarse la sulfatación con 10 a 30%, y de preferencia con 12 a 20%, de ácido sulfúrico técnico, calculado en relación al material que se sulfata.

= 13 =

301712



5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por utilizarse como materias de partida grasas, ceras y aceites naturales, animales insaturados o vegetales.

5. 6. Procedimiento para la preparación de agentes de engrase.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 4 JUL 1960

p.a.

JAIME ISERN

p. P.