

22-3-71

391



4 SEP 1970

PATENTE DE INVENCION

Span. 3862.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C14</u>
SUBCLASE <u>e</u>

383391

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ENGRASADORES
PARA CUERO.-

Solicitante: HENKEL & CIE. GMBH., entidad alemana, residente en
Henkelstrasse 67, 4000 Düsseldorf, Alemania.

La presente invención se refiere a agentes engrasadores para cueros y pieles a base de ésteres clorados de ácidos grasos, que poseen una buena unión con las fibras del cuero así como una excelente solidez a la luz y a la oxidación.

5.

Los agentes engrasadores para cueros y pieles emulsionables con agua se obtienen por regla general por sulfonación de grasas, aceites o ceras, naturales o sintéticos, insaturados, con agentes de sulfonación usuales. En este

- 2 - 383391



5. caso se sulfona por regla general solo hasta que se ha alcanzado una emulsionabilidad suficiente en agua, por lo que los productos de sulfonación obtenidos poseen aún un considerable índice de yodo residual. Por el carácter insaturado se influencia sin embargo, en forma desfavorable, la estabilidad al almacenamiento de los agentes engrasadores, así como también la estabilidad a la luz de los cueros engrasados.

10. Según la patente alemana 1 278 681 se evita este inconveniente reduciendo, mediante acoplamiento de cloro el número de los enlaces dobles en un 20 a 70 % de los productos de partida. La sulfonación que se efectúa a continuación, en los restantes enlaces dobles, suministra agentes engrasadores con propiedades mejoradas con respecto a la estabilidad a la luz y al almacenamiento.

15. Además de estos productos constituidos ionógenamente con propia emulsionabilidad en agua se emplean como agentes de engrasamiento para el cuero también los productos neutros insolubles en agua, tales como las grasas, aceites o ceras naturales, en combinación con productos emulsionables en agua o con emulsionantes, para obtener así un cuero menos seco, de mejor tacto y más untuoso. Tales combinaciones muestran sin embargo ciertos inconvenientes, tales como una estabilidad defectuosa a la luz y a la oxidación, lo que

20. también, en este caso, es debido a la presencia de enlaces

25.



dobles. Además las partes de grasa no ionógena en escala especialmente grande tienden a migrar en el cuero, con lo que al engrasar excesivamente el cuero se presentan manchas de grasa o bien rezumados de grasa. Por lo demás se desplazan tales proporciones de aceite neutro con relativa facilidad por el agua y en especial en los disolventes, con lo que queda ámpliamente suprimido el efecto engrasador.

El inconveniente de los agentes engrasadores mencionados anteriormente puede evitarse mas o menos mediante el empleo de hidrocarburos de parafina policlorados. Aunque la adherencia de tales compuestos en el entrelazado de las fibras del cuero, es mejor que en los productos antes mencionados, los cuerpos así tratados muestran un tacto relativamente seco, mas duro, lo que en algunos casos es desventajoso para su empleo.

El objeto de la presente invención son agentes engrasadores para el cuero, que evitan los inconvenientes arriba mencionados. Los agentes se caracterizan por un contenido en productos de cloración de ésteres de ácidos grasos elevados con 8 a 24 átomos de carbono, que muestran un contenido en cloro de un 10 a un 40 % en peso y que esencialmente ya no poseen ningún enlace doble libre.

Debido a la falta de enlaces dobles, la estabilidad a la luz y a la oxidación de los agentes engrasadores reinvin



- dicados es muy buena. Su adherencia sobre la fibra de cuero es excelente, de manera que no llega a migrar ni formar manchas o exudar. También los agentes engrasadores de la invención muestran contra los efectos de los disolventes una buena resistencia. Los cueros tratados según la presente invención se destacan, además, por un tacto especial¹mente blando y agradable y grasoso, lo que probablemente es debido a la presencia de grupos éster en el agente engrasador de la presente invención.
- 5.
10. Productos de partida adecuados para la ulterior cloración son los ésteres de los ácidos grasos de origen natu²ral de peso molecular elevado con 8 a 24, preferéntemente 10 a 20 átomos de carbono y sus mezclas, tal y como se pre³sentan, por ejemplo en las grasas o aceites naturales. Se da preferencia a las grasas o aceites con una proporción en ácidos grasos una o varias veces insaturados. Ejemplos son:
15. el aceite de coco, el aceite de soja, el aceite de la semilla del algodón, el aceite de colza, el aceite de linaza, el aceite de ricino, el aceite de la semilla del girasol,
20. el aceite de oliva, el aceite de pezuñas, el aceite de cacahuete, el aceite de arenques, el aceite de bacalao, el aceite de tiburón, el aceite de ballena, las grasas de sebo o la grasa de cerdo, así como los ésteres de cera de procedencia natural tal como, por ejemplo, el aceite de esperma.
25. Sin embargo también son adecuados aquellos productos de par

- 5 - 383391



- tida que no contienen ninguno de los ácidos grasos insaturados o cuyo contenido en ácidos grasos insaturados ha sido reducido, tal como, por ejemplo, las grasas saturadas obtenidas por prensado, cristalización o destilación o también las grasas y aceites naturales obtenidos por endurecimiento parcial o total.
- 5.
- Además se emplean, como productos de partida para la cloración, los ésteres obtenidos sintéticamente de los ácidos grasos saturados o insaturados con 8 a 24, preferentemente 10 a 20 átomos de carbono, tales como el ácido decanoico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido behénico, el ácido dodecanoico, el ácido oleico, el ácido linólico o el ácido linoleico con alcoholes alifáticos mono- o polivalentes con 1 a 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el isopropanol, el butanol, el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, la glicerina, la pentaeritrita y la sorbita. También se pueden emplear además aquellos ésteres sintéticos en los cuales la proporción ácido, y la proporción alcohol, posee un resto hidrocarburo superior que contenga de 8 a 24 átomos de carbono, tal como por ejemplo el oleilato de oleilo.
- 10.
- 15.
- 20.

- Debido a su fácil accesibilidad se da preferencia como productos de partida a las grasas, aceites o ceras naturales, animales o vegetales, así como a los productos de reesterificación obtenidos a partir de ellos con alcoholes
- 25.

383391



alifáticos monovalentes inferiores.

La cloración de los productos de partida se efectúa en forma en general conocida. Se emplean para ello los métodos generalmente usuales de acoplamiento de cloro, tal

5. como, por ejemplo, la introducción de cloro gaseoso en el producto de partida a clorar, pudiéndose en caso dado diluir el preparado con un disolvente orgánico tal como por ejemplo, tetracloruro de carbono. También el cloro se puede diluir mediante gases inertes, por ejemplo, nitrógeno.
10. Por lo general se clora priméramente a temperatura ambiente o temperatura moderádamente elevada hasta la saturación de los enlaces dobles eventualmente existentes. Después se continua la cloración a temperaturas entre unos 40 a 100 °C hasta que se haya alcanzado el grado de cloración deseado mediante sustitución de los átomos de hidrógeno.
15. Se recomienda, por lo menos al principio de la cloración sustituyente, dejar actuar la luz de una lámpara de vapor de mercurio o de otra fuente de luz ultravioleta. Ventajósamente se continua la exposición hasta terminar la cloración.
20. En todos los casos se cuidará mediante refrigeración correspondiente de que se evacue el calor de reacción que se forma para evitar daños por reacciones secundarias.

25. Por la cloración se deberán saturar todos los enlaces dobles existentes en los productos de partida y alcanzarse un contenido en cloro de como mínimo 10, preferénte-

383391



mente un 20 a 30 % en peso en el producto final. El grado de cloración se puede elevar hasta una proporción de aproximadamente un 40 % en peso de cloro en el producto final.

- Ejemplos de productos adecuados son los productos
5. de cloración de éster metílico del ácido de la grasa de sebo, el éster metílico del ácido de la grasa del aceite de colza, el éster metílico del ácido oleico, el éster metílico del ácido de grasa de aceite de pescado, el éster etílico del ácido de la grasa de sebo, el éster propílico del
 10. ácido oleico, el aceite de arenque, el sebo de vaca, el aceite de esperma, el aceite de colza, el aceite de cacahuete, el aceite de ricino, el aceite de coco y similares con un contenido de un 20 a 30 % en peso de cloro. Por la cloración se transforman también los productos de partida
 15. sólidos en estado líquido de manera que se obtienen productos de cloración con puntos de fusión relativamente bajos, lo que es de especial ventaja para el empleo de los productos como agentes para el engrasado de cueros.

20. Ha demostrado ser conveniente estabilizar los productos en forma en si conocida mediante adición de 0,5 a 5 % en peso de compuesto epoxi. De esta manera se inutilizan los restos hidrocarburo que se han formado durante la cloración o bien se evita la formación de nuevo de cloruro de hidrógeno libre por lo efectos de la luz o similares.

25. Estabilizadores adecuados son, por ejemplo, los gli-



383391⁴ SEP. 1970

- cidos, la epiclolorhidrina, el 1,2,3,4-diepoxibutano, el vinil-ciclohexen-diepóxido, los éteres glicídicos de alcoholes mono- o polivalentes, por ejemplo, del etilenglicol, de la glicerina, de la sorbita. Especialmente adecuados son sin embargo las sustancias grasas epoxidadas, tal como, por ejemplo, el aceite de soja epoxidado, el aceite de linaza epoxidado o el éster butílico del ácido oleico epoxidado, ya que estos mismos poseen propiedades de agentes engrasadores y aumentan las flexibilidad y la estabilidad a los disolventes de los cueros tratados.
- 5.
- 10.
- Los productos se emplean en la forma usual, por ejemplo, en forma de emulsiones acuosas o también en forma libre de agua, por ejemplo en forma de soluciones orgánicas. La emulsión en agua se efectúa con emulsionantes, por ejemplo, sulfatos de alcohol graso elevado anionactivo, o alquil- o bien alquilarilsulfonatos, o con productos de acomplamiento de óxido de etileno no ionógenos a alcoholes grasos elevados que contengan de 10 a 20 átomos de carbono o alquifenoles. Preferentemente se emplean como emulsionantes sin embargo, los productos de sulfonación de grasas y aceites que de por si ya poseen el carácter de los agentes engrasadores de cuero, tales como por ejemplo los productos de sulfonación obtenidos por sulfonación de grasas, aceites o ceras naturales o sintéticas o los productos de sulfonación obtenidos según la patente alemana 1 278 681. La pro-
- 15.
- 20.
- 25.

SECRET

-4



- 9 -

383391

porción de los productos de la presente invención en la mezcla de agente engrasante deberá ascender preferentemente de un 10 a un 40 % en peso.

- Puede ser ventajoso el empleo simultaneo de ulteriores agentes para el tratamiento del cuero usuales, por ejemplo, aceites o grasas no sulfonadas, tales como aceite de pescado, aceite de esperma, aceite de pezuñas y similares, o agentes engrasadores sintéticos, tales como cloroparafinas, sulfonatos de parafina, o de aceites minerales y similares.

- En lugar de emplear los productos como emulsiones acuosas, se pueden emplear también en forma de soluciones orgánicas, tal y como se obtienen por disolución en hidrocarburos de bencina con los límites de ebullición de 80 a 120°C o en hidrocarburos clorados con 1 a 3 átomos de carbono, tales como tetracloruro de carbono, tricloroetano, percloroetileno, cloruro de metileno, etc.

- Los productos se aceptan bien por el cuero y dan excelentes efectos engrasadores y reblandecedores que poseen una estabilidad excelente contra el agua y las soluciones de agentes de limpieza acuosas u orgánicas. Su tendencia a la migración bajo solicitudes térmicas es muy reducida, de manera que, sin dificultad alguna, se pueden realizar, por ejemplo, procesos de adhesión o a vulcanización de suelas de goma sobre las partes del cuero superior. Son de



383391

destacar especialmente la buena estabilidad a la luz y a la oxidación de los productos, lo que hace que sean excelentemente adecuados también para el engrasado de cueros claros y sensibles.

5. Ejemplo 1

I. Obtención por cargas de un producto de cloración.

10. En un matraz redondo de tres cuellos, de 1 litro de capacidad, con frita de gasificación, termómetro, agitador y tubería de evacuación del gas se preparan 600 g de un éster metílico de ácido graso de sebo destilado (n_D^{20} 1,449 y bajo fuerte agitación se pasa cloro a temperatura ambiente hasta que se desarrollen vapores de ácido clorhídrico. La temperatura se mantiene, especialmente al principio, mediante fuerte refrigeración en 40°C.

15. El matraz se irradia con una lámpara de vapor de mercurio y se sigue introduciendo cloro. Se sigue clorando hasta que el contenido del matraz asciende a 845 g y el índice de refracción del éster clorado haya alcanzado el valor n_D^{20} 1,482. El producto tiene entonces acoplado aproximadamente un 29 % de cloro.

20. II. Obtención continua del producto de cloración.

25. Se emplea para ello un sistema de aparatos generalmente adecuado para la reacción de gases sobre medios líquidos. En este aparato se bombea el material a clorar en circuito a través de un refrigerador. El cloro se alimenta a



través de una tobera de inyección en fina distribución. Al principio se clora el éster metílico del ácido graso de sebo introducido en la parte de circuito bajo los efectos constantes de una lámpara de inmersión de mercurio que se sumerge en el material hasta que se haya alcanzado el grado de cloración deseado de un 29 a 30 %. La temperatura se regula de manera que se presente un lento aumento de la temperatura debido al calor de reacción hasta unos 90 a 100°C hacia el final de la reacción.

- 5.
10. Al proceso que ahora se inicia en forma continua se alimenta al aparato, a través de una bomba dosificadora, el éster en la cantidad de flujo deseada y se gradua la corriente de cloro en forma correspondiente así como la salida del producto de cloración terminado. Para retirar el ácido clorhídrico se conduce el producto a través de una torre de desgasificación, rellena con anillos Raschig o cuerpos de relleno similares y mantenida bajo un vacío de 10 Torr.

20. Por ejemplo se obtiene el producto de cloración deseado, en una cantidad de 9,8 kg por hora, si se introducen en el aparato 6,9 kg de éster metílico de ácido de grasa de sebo y 1,8 a 1,9 m³ de cloro por hora.

Se trabaja en forma análoga si en lugar de éster metílico de sebo se cloran otras sustancias grasas.

38330 1E4



Ejemplo 1b

Aplicación del éster de ácido graso clorado.

5. Cuero superior cromado al cromo y débilmente curtido ulteriormente se trata durante 45 minutos con un 5 % de sustancia activa de una mezcla de 70 partes en peso de un aceite de esperma filtrado, clorado y a continuación sulfonado según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 278 681 y 30 partes en peso del éster metílico del ácido de grasa de sebo clorado descrito bajo 1a y un 200 % de agua de 60°C, se seca y se acaba en la forma usual.

10.

Se obtiene un cuero superior claro, blando, dúctil y de buena solidez a la luz con un tacto suave.

Ejemplo 2

15. Cueros superiores curtidos al cromo y débilmente curtidos ulteriormente se tratan durante 45 minutos con 5 % de sustancia activa de una mezcla de 70 partes en peso de un aceite de esperma sulfatado y filtrado y 30 partes en peso del éster de ácido de grasa de sebo clorado obtenido según el ejemplo 1a y un 200 % de agua de 60°C, se seca y se acaba en la forma usual.

20.

Se obtiene un cuero superior claro, blando y dúctil con buena estabilidad a la luz y un tacto suave.

Ejemplo 3

25. Cuero superior curtido al cromo, débilmente curtido ulteriormente, se trata con un 5 % de sustancia activa de



una mezcla de 60 partes en peso de un aceite de esperma sulfonado y 40 partes en peso de un éster metílico de ácido oleico clorado obtenido según el ejemplo 1a, con un contenido en cloro de un 30 % en peso aproximadamente y un 200 % de agua de 60°C, se seca y se acaba en la forma usual.

Se obtiene un cuero de buena estabilidad a la luz con un tacto lleno, dúctil y grasoso, que no tiende a la formación de manchas.

10. Ejemplo 4

Un cuero para vestimenta de velludillo curtido al cromo se trata durante 45 minutos con un 7 % de sustancia activa de una mezcla de 70 partes en peso de un aceite de esperma clorado y seguidamente sulfonado, obtenido según el ejemplo 1 de la patente alemana 1 278 681 y 30 partes en peso de un aceite de esperma clorado obtenido según el ejemplo 1a con un contenido en cloro de aproximadamente un 30 % en peso y un 200 % de agua de 60°, se seca, se brocha, se tiñe y se trata ulteriormente en la forma usual con un 2 % de sustancia activa de la misma mezcla de productos.

Se obtiene un cuero de velludillo para vestimentas en forma de tela, blando, de buena estabilidad a la luz y dúctil.

Ejemplo 5

25. Un cuero superior curtido al cromo y débilmente cur



- 14 - 3833014 SER 1970

5. tido ulteriormente se trata durante 45 minutos con un 5 % de sustancia activa de una mezcla de un 60 partes en peso de un aceite de pescado sulfonado usual y 40 partes en peso de un éster metílico de grasa de aceite de pescado clorado con un 30 % de contenido en cloro, y un 200 % de agua de 60° , se seca y se acaba en la forma usual.

Se obtiene un cuero blando, elástico, de tacto llesno, grasoso, que no tiende a la formación de manchas.

10. Se comprenderá que sin separarse del espíritu y alcance de este invento, definidos en las cláusulas siguientes, pueden introducirse modificaciones y variaciones en aquél.

NOTA

15. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 16 de

20. septiembre de 1969, nº P 19 46 723.3; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

25. Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para .



la preparación de engrasadores para cuero; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la preparación de engrasadores para cuero, caracterizado porque comprende clorar ésteres de ácidos grasos elevados que contienen de 8 a 24 átomos de carbono hasta un contenido en cloro comprendido entre el 10 al 40 %, quedando saturados esencialmente todos los enlaces dobles libres, y los productos de cloración se mezclan con sulfonatos de alcohol graso elevado de efecto emulsionador, sulfonatos de alquilo o bien alquil-arilo o productos de acoplamiento de óxido de etileno no ionógenos con alcoholes grasos elevados que contengan de 10 a 20 átomos de carbono o alquulfenoles.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se cloran aceites y grasas de origen natural.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se cloran ésteres obtenidos sintéticamente a partir de ácidos grasos con 8 a 24 átomos de carbono y alcoholes alifáticos monovalentes con 1 a 4 átomos de carbono.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se cloran ésteres de ácidos grasos insaturados.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones



383391

1 a 4, caracterizado porque los productos de cloración se estabilizan mediante adición de 0,5 a un 5 % peso de un compuesto epoxi.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto epoxi es una grasa o aceite natural epoxidada.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque se mezclan aceites, grasas naturales, cloroparafinas, sulfonatos de parafina y aceites minerales.

8.- Procedimiento para la preparación de engrasadores para cuero; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 4 SEP. 1970

HENKEL & CIE. GMBH.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY
e. n. Firmados F. Hernández Ruiz