



31 AG

418,379

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PROPORCIONAR CUERO CON UNA SUPERFICIE APTA PARA PRENDAS O DECORATIVA", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a procedimientos para revestir substratos fibrosos y a los substratos fibrosos revestidos por tales procedimientos. En particular, se refiere a procedimientos para adobar cuero y el cuero así adobado.

5. Ahora se ha encontrado que puede impartirse propiedades deseables al cuero al revestirlo con una composición curable que comprende ciertos polienos y polimercaptanos y curar la citada composición. Estas propiedades deseables incluyen efectos decorativos tal como buen lustre y suavidad,
10. y asimismo facilidad de limpieza y permeabilidad decrecida



a los líquidos.

Por consiguiente un aspecto de esta invención comprende un procedimiento para proporcionar cuero, especialmente cuero tanizado, con una superficie a la vista decorativa

5. que contiene en

(1) revestir el cuero por lo menos sobre una cara con una composición curable que comprende

(i) un polimercaptano que contiene, por molécula media, por lo menos dos grupos de mercaptano,

10. (ii) un polieno que tiene por molécula media, por lo menos dos dobles enlaces etilénicos cada uno beta a un átomo de nitrógeno, azufre, u oxígeno, siendo la suma de los grupos de mercaptano en el citado polimercaptano y de tales dobles enlaces etilénicos en el citado polieno superior a 4, y de preferencia de 5 a 8,

15.

y

(2) curar la composición sobre el cuero.

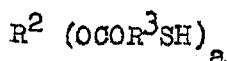
Ordinariamente, el polieno y el polimercaptano se aplican como una mezcla, pero está dentro del objeto de la invención adobar el cuero con el polieno y el polimercaptano en cualquier secuencia y formar la composición in situ. "Curar" incluye "permitir el curado".

20.

Es apropiada una amplia gama de polimercaptanos para utilizar como componente (i) en la composición de esta invención.

25.

Una clase, que se prefiere a causa de la fácil disponibilidad de la mayoría de sus miembros, comprende ésteres de ácidos monomercaptancarboxílicos con alcoholes polihídri-



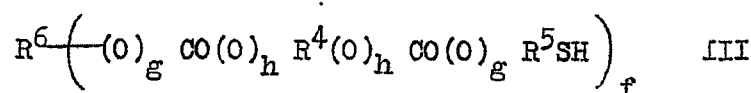
II

donde

- a tiene la significación previamente asignada,
5. R^2 es un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 10 átomos de carbono; y
- R^3 indica $-CH_2-$, $(CH_2)_2-$, o $-CH_3$.

Estos ésteres se describen en la patente británica número 1.316.416:

10. Asimismo son preferidos los poliésteres conteniendo mercaptano, incluyendo ésteres de ácidos monomercaptandicarboxílicos, de la fórmula



donde

15. f es un número entero de 1 a 6,
- g y h son, cada uno, 0 ó 1, pero no son lo mismo,
- R^4 representa un radical orgánico bivalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades $-O-$ o $-CO-$ indicadas,
20. R^5 representa un radical orgánico bivalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo al grupo $-SH$ y a las unidades $-O-$ o $-CO-$ indicados, y
25. R^6 representa un radical orgánico, que puede contener por lo menos un grupo $-SH$ cuando f es 1, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades $-O-$ o $-CO-$ indicadas.

De preferencia, cuando g es 0, R^4 indica una cadena

34 A50. 197



- de hidrocarburo alifático saturada de 2 a 250 átomos de carbono, que puede estar substituida por grupos de metilo y por grupos -SH y que puede interrumpirse mediante átomos de oxígeno del éter y por grupos de carboniloxilo, cuando g es 1, R⁴ indica de preferencia
5. (a) un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 2 a 10 átomos de carbono que puede llevar un grupo -SH,
(b) un grupo de hidrocarburo cicloalifático - alifático de 5 a 34 átomos de carbono, que puede contener insaturación cti-lénica, o
10. (c) un grupo de hidrocarburo arilénico mononuclear de 6 a 12 átomos de carbono.
- Cuando g es 0, R⁵ indica de preferencia un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 1 a 3 átomos de carbono, que
15. puede llevar un grupo de carboxilo y, cuando g es 1, un grupo de hidrocarburo alifático saturado de 2 a 4 átomos de carbono que puede estar substituido mediante un grupo de hidroxilo o por un átomo de cloro.
- R⁶ indica de preferencia
20. (a) un grupo de hidrocarburo alifático o cicloalifático - -alifático de 2 a 51 átomos de carbono, que puede llevar por lo menos un grupo -SH,
(b) un grupo de hidrocarburo arilénico mononuclear o binuclear de 6 a 15 átomos de carbono,
25. (c) una cadena de 4 a 250 átomos de carbono, interrumpida por a lo menos un átomo de oxígeno de éter y opcionalmente substituida por lo menos un grupo -SH, o
(d) una cadena de 6 a 750 átomos de carbono, interrumpida por a lo menos un grupo de carboniloxilo, interrumpido opcionalmen-

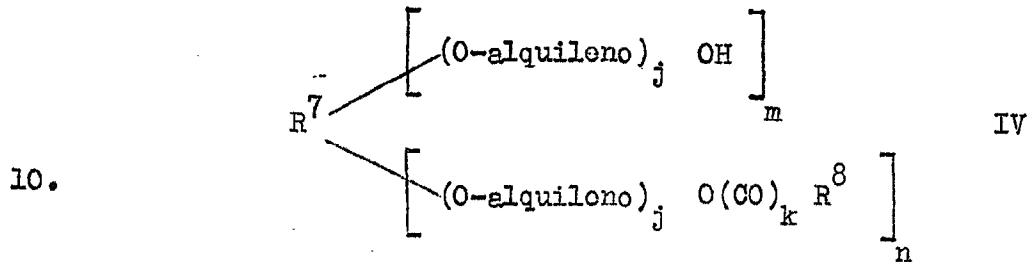
31 AGO. 19



te por a lo menos un átomo de oxígeno de éter y opcionalmente substituída por a lo menos un grupo -SH.

Estos ésteres se describen en las patentes británicas números 1.311.090 y 1.315.820.

5. Asimismo apropiados son los ésteres y éteres que son de la fórmula general



donde

15. cada grupo de "alquileno" contiene una cadena de por lo menos 2 y a lo sumo 6 átomos de carbono entre átomos de oxígeno consecutivos,
- j es un número entero positivo tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 400, pero de preferencia no superior a 10.000,
- k es 0 ó 1,
20. m es 0 ó un número entero positivo tal que (m + n) es a lo sumo 6,
- n es un número entero de 2 a 6,
- R⁷ representa el radical de un alcohol polihídrico tras eliminación de los grupos de hidroxilo alcohólicos (m + n), y
25. R⁸ representa un radical alifático que contiene por lo menos un grupo de mercaptano.

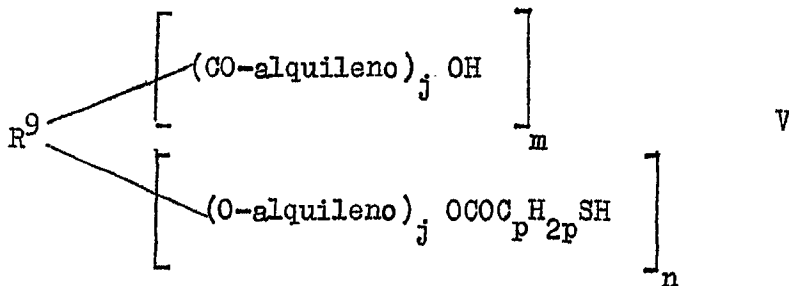
Las unidades de "alquileno" en las cadenas de poli (oxialquileno) individuales pueden ser las mismas o diferentes



y pueden estar substituidas por ejemplo por grupos de fenilo o clorometilo. Preferentemente son grupos de $-C_2H_4$ o $-C_3H_6-$.

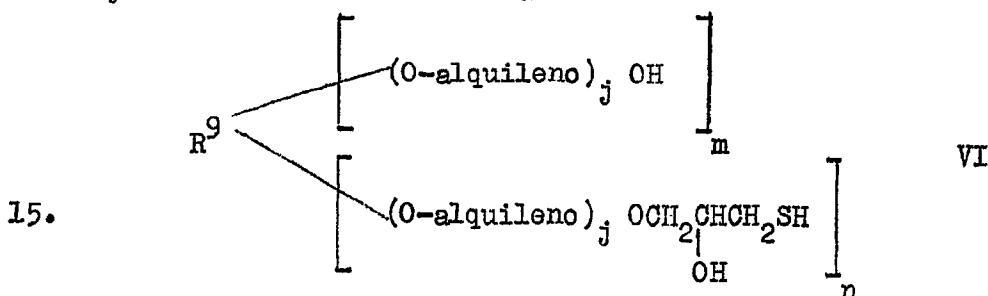
Son preferidos entre los compuestos de la fórmula IV, los ésteres de la fórmula

5.



10.

y los éteres de la fórmula



15.

donde

"alquileno" y j, m, y n tienen las significaciones previamente asignadas,

20.

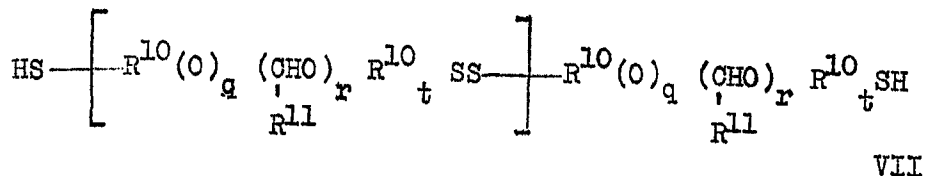
R^9 representa un radical de hidrocarburo alifático de 2 a 6 átomos de carbono, y

p es 1 ó 2.

Estos ésteres y éteres se describen en la patente británica número 1.278.934.

25.

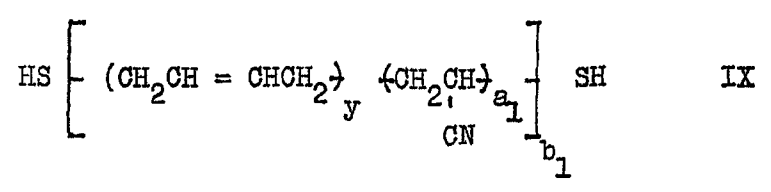
Aún otros polimercaptanos apropiados son los polisulfuros terminados en mercaptano de la fórmula general





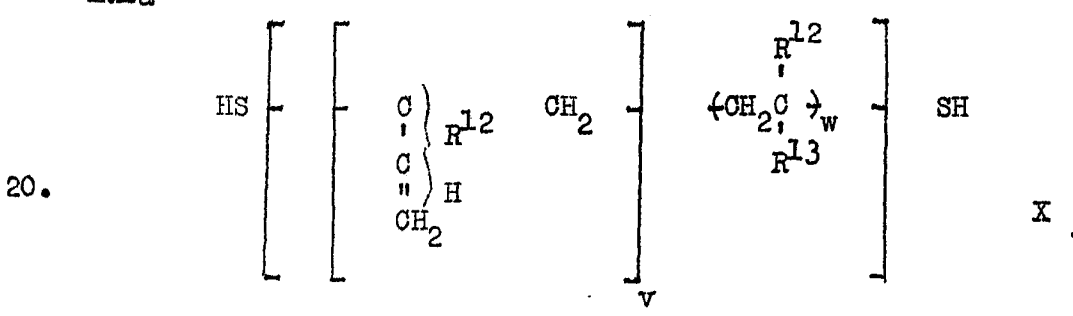
x es un número entero tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 500, pero preferentemente 10.000 a lo sumo.

De preferencia los polimercaptanos de la fórmula VIII son asimismo de la fórmula

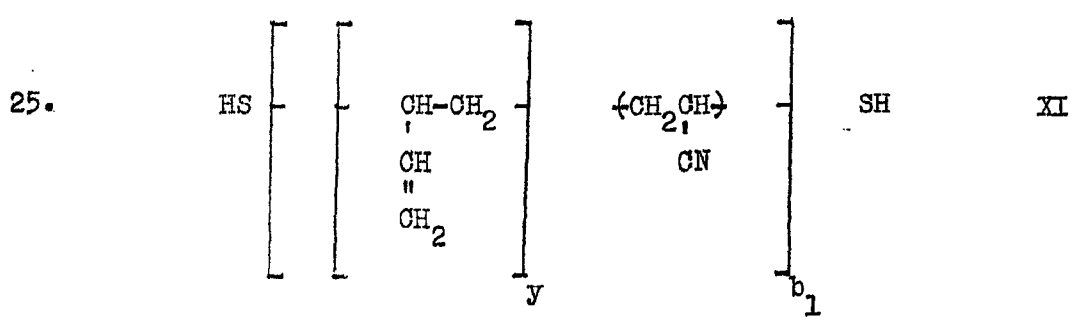


10. donde
- a₁ es 0, o en cuyo caso y es 1, o es 1, en cuyo caso y es un número entero de 2 a 5, y
 - b₁ es un número entero tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 1.250 y a lo sumo 5.000.

15. Asimismo apropiados son los polimercaptanos de la fórmula



y particularmente los de la fórmula

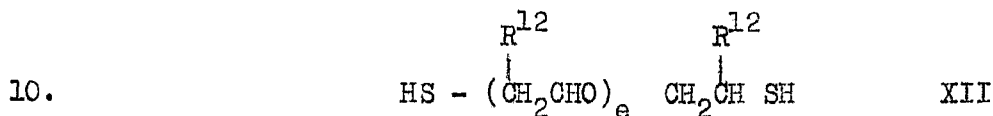


donde

R^{12} , R^{13} , v, w, x, y, a_1 y b tienen las significaciones previamente asignadas.

5. Estos polimercaptanos se describen en la patente británica número 1.315.214.

Aun otra clase apropiada de polimercaptanos comprende los polioxialquilenos terminados en mercaptano de la fórmula general

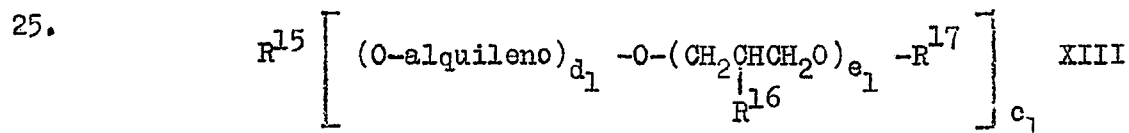


donde

cada R^{12} tiene la significación previamente asignada y e es un número entero de 1 a 4.

15. Como ya se indicó, los polienos empleados contienen lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno beta a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre, estos eteroátomos, que son de preferencia oxígeno, pueden ser los mismos o diferentes.

20. Polienos preferidos para los propósitos de esta invención tienen pesos moleculares medios en el intervalo de 250 a 10.000, y ulteriormente preferidos son aquellos que tienen por lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno alfa a un grupo de carboniloxilo, particularmente los de la fórmula



donde

d_1 es cero o un número entero positivo de valor tal que el peso molecular medio de polieno no excede de 10.000.

31 AGO



el peso molecular medio de polieno no excede de 10,000.

e_1 es 0 ó 1,

c_1 es un número entero de por lo menos 1, pero en general 6 a lo sumo, y es de preferencia 2 ó 3,

- 5. R^{15} indica el radical que contiene de preferencia a lo sumo 60 átomos de carbono, que permanece tras eliminación de los grupos OH de c_1 de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo alcohólicos o fenólicos c_1 o el radical de acilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de c_1 de compuesto que tiene por lo menos grupos COOH de c_1 ,

"alquileno" tiene la significación previamente asignada,

R^{15} representa un grupo de la fórmula $-OH$ ó $-OOCR^{18}$, donde R^{18} representa $-H$ o un grupo de hidrocarburo monovalente, de preferencia de 10 átomos de carbono a lo sumo, que puede llevar substituyentes de carboxilo o alcóxicarbonilo,

- 15. R^{17} representa $-H$, un grupo de acilo monovalente, de preferencia que contiene 10 átomos de carbono a lo sumo, o el residuo, tras eliminación de un grupo $-OH$, de un alcohol, con la provisión de que R^{15} y R^{17} no representan ambos acilo si d_1 y e_1 indican ambos cero y que R^{17} no representa $-H$ si e_1 es 1, existiendo un total de por lo menos dos enlaces

- 20. dobles etilénicos alfa a los grupos de carboniloxilo en el grupo R^{15} , y/o en los grupos R^{17} de c_1 , y/o en los grupos R^{18} de e_1 c_1 si están presentes.

- 25. Aún preferidos ulteriormente son los polienos de la fórmula XIII, en la que R^{17} representa el residuo monoacílico



34 ASO.

de un ácido mono- o di-carboxílico saturado o insaturado equivalentemente, y particularmente un grupo de la fórmula



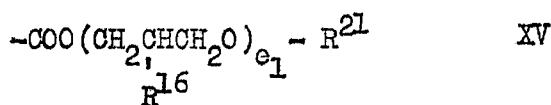
5.

donde

R^{20} indica -H, -Cl, -Br, o un grupo de alquilo 1 a 4 átomos de carbono, y

R^{19} indica -H, -COOH, o un grupo de la fórmula

10.



donde

R^{16} y e_1 tienen las significaciones previamente asignadas, y

15.

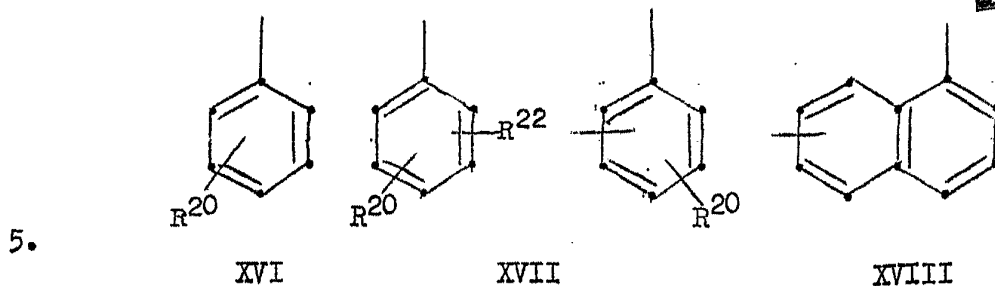
R^{21} indica un grupo de hidrocarburo de arilo, alquilo, aralquilo, o alquenilo o un grupo de acilo alifático, aromático, o aralifático, tal que el grupo R^{19} contiene 24 átomos de carbono a lo sumo.

20.

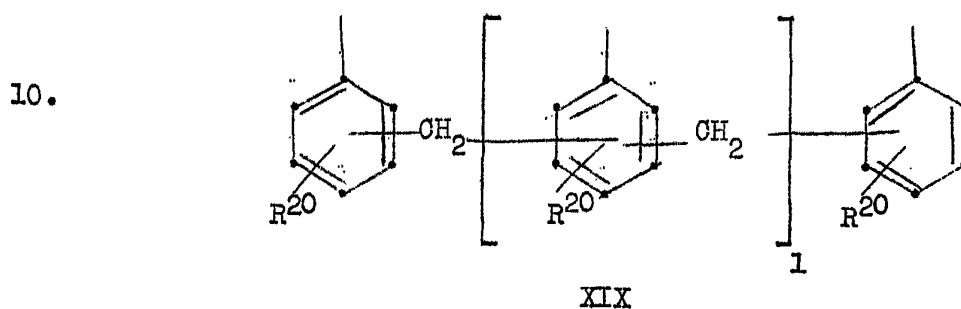
R^{18} representa de preferencia un grupo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono y que lleva o un grupo -COOH o un grupo de alcoxicarbonilo que contiene de 1 a 13 átomos de carbono, y especialmente indica -CH = CHCOOH o -CH₂CH₂COOH.

25.

R^{15} representa de preferencia un radical alifático que contiene de 3 a 60 átomos de carbono, especialmente un radical de hidrocarburo saturado de 6 átomos de carbono a lo sumo, o un radical de las fórmulas



o



donde

15.

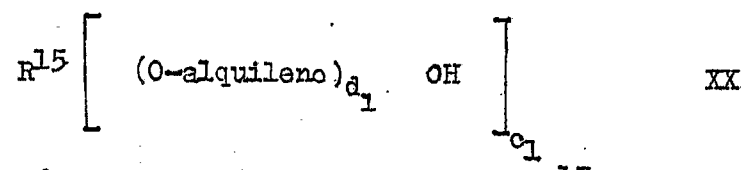
cada R^{20} tiene la significación previamente asignada, R^{22} indica un enlace carbono - carbono, un grupo de hidrocarburo de alquileno de 1 a 4 átomos de carbono, o un átomo de oxígeno de éter, y e tiene la significación previamente asignada.

20.

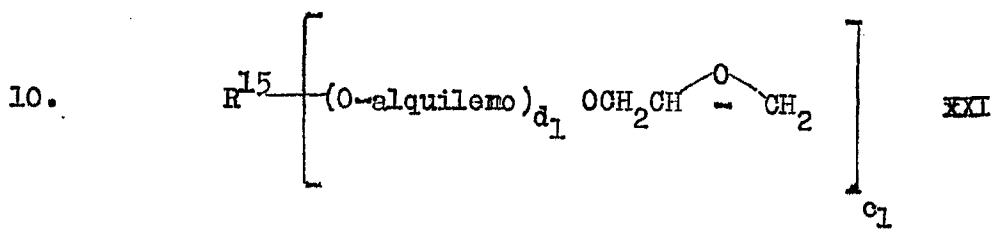
Los compuestos de la fórmula XI, donde R^{15} es el radical que permanece tras eliminación de los grupos OH de α_1 de un alcohol que contiene por lo menos grupos de hidroxilo alcohólicos de α_1 , o, previendo que d_1 es por lo menos 1, el radical de acilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de α_1

25.

de un ácido carboxílico que contiene por lo menos grupos de ácido carboxílico de α_1 o el radical de arilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de α_1 de un fenol que contiene por lo menos grupos de hidroxilo fenólicos α_1 , son obtenibles al esterificar el alcohol de la fórmula



5. con un ácido carboxílico de fórmula HOR^{17} o su anhídrido o cloruro de ácido, en el caso en que c_1 es cero, mientras que aquellos donde c_1 es 1, son obtenibles al convertir el alcohol de la fórmula XX en su éter glicidílico de la fórmula



seguido por abertura del anillo de epóxido indicado a través de la reacción con el ácido carboxílico de la fórmula HOR^{17} .

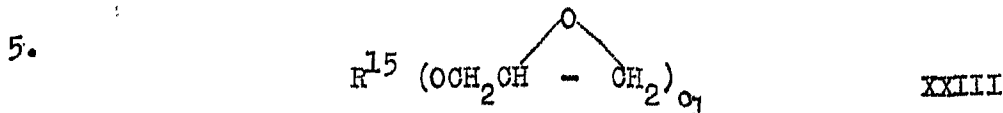
15. Los compuestos de la fórmula XIII, donde R^{15} es el radical que permanece tras eliminación de los grupos OH de c_1 de un ácido carboxílico que contiene por lo menos grupos de ácido carboxílico c_1 y d_1 es cero, son obtenibles por esterificación del ácido carboxílico de la fórmula $R^{15}(\text{OH})_{c_1}$ o su anhídrido con un alcohol de la fórmula $R^{17} \text{OH}$, donde e_1 es cero, mientras aquellos donde e_1 es 1, son obtenibles por reacción del ácido $R^{15}(\text{OH})_{c_1}$ con un éter glicidílico o un éster glicidílico.

25. Los compuestos de la fórmula XIII, donde R^{15} es el radical de arilo que permanece tras eliminación de los grupos OH de c_1 de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxílico fenólicos c_1 ; y d_1 y e_1 son cada uno cero; son obtenibles al esterificar el fenol de la fórmula





con un ácido carboxílico de la fórmula HOR^{17} o su anhídrido o cloruro de ácido, mientras que aquellos en donde d_1 es cero y e_1 es 1 son obtenibles al convertir el fenol de la fórmula XXII en su éter glicidílico de la fórmula



seguido por la abertura del anillo indicado a través de la reacción con ácido carboxílico de la fórmula HOR^{17} , o por reacción del fenol XXII con el éter o éster glicidílico apropiado.

10. do.

Usualmente, el polimercaptano se emplea en una cantidad suficiente para suministrar de 0,8 a 1,1 de grupos de mercaptano por los citados dobles enlaces etilénicos del polieno; las cantidades óptimas, y la proporción relativa del polimercaptano y del polieno requerida para el curado satisfactorio,

15. puede averiguarse fácilmente por simple experimento.

Deseablemente, el polimercaptano contiene hasta 6 grupos de mercaptano por molécula media y por lo menos uno del polieno y el polimercaptano tiene un peso molecular medio en el

20. intervalo de 1.000 a 6.000.

Ventajosamente, las composiciones contienen un acelerador para la reacción entre el polieno y el polimercaptano, y preferentemente este acelerador es una base o ácido de Brønsted orgánico o inorgánico, o un catalizador exento de radical.

25. Los últimos son de aplicabilidad general e incluyen peróxidos y persales orgánicos o inorgánicos tal como peróxido de benzoino, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de tercibutilo, peroxibicarbonato de di-isopropilo, y persulfato de amonio. Para



- polienos que no contienen dobles enlaces etilénicos alfa para grupos de carboniloxilo, pueden también utilizarse ácidos Brønsted. Ejemplos de tales ácidos apropiados son los ácidos sulfúricos, fosfóricos, y clorhídrico, asimismo los ácidos sulfónicos
5. aromáticos, tal como el ácido toluen-p-sulfónico. Para los polienos preferidos, es decir aquellos que tienen dobles enlaces etilénicos alfa para grupos de carboniloxilo, se pueden utilizar bases de Brønsted. Ejemplos de bases apropiadas son las aminas primarias, secundarias y terciarias, tal como trietilamina, N,N-dimetilanilina, y N-bencildimetilamina, alcanolaminas inferiores (por ejemplo mono-, di-, y tri-etanolamina), alquilenpoliaminas inferiores (por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina, propan-1,2-diamina, propan-1,3-diamina, y hexametilendiamina),
10. asimismo bases de amonio cuaternarias, tal como hidróxido tetrametilamónico, e hidróxidos inorgánicos acuosolubles (especialmente hidróxido de sodio) y sales inorgánicas, tal como fosfato trisódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, pirofosfato sódico, y acetato sódico.
- 15.
20. Las composiciones empleadas en el método de esta invención pueden curarse, es decir convertirse en un sólido infusible, e insoluble, sin la aplicación de calor, pero, si se desea, puede acelerarse el curado al calentarlas a una temperatura de por lo menos 60°C, pero de preferencia de 180°C a
25. lo sumo; para la mayoría de propósitos, es particularmente conveniente una temperatura en el intervalo de 80 a 130°C. Si se desea, la composición puede curarse en dos etapas: primero se la calienta suficientemente para gelificar pero no para curar, y, si se desea, se imprime una pauta decorativa



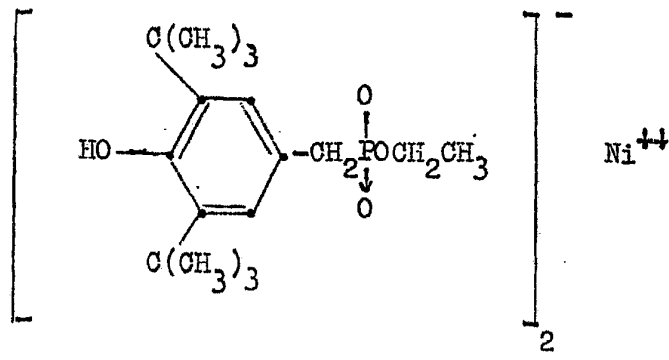
34 AGO.

sobre el cuero, por ejemplo, al pasarlo a través de rodillos estampadores, frios, y luego se completa el curado por calentamiento ulterior.

- Las composiciones pueden contener materias de relleno y agentes espesantes, tal como carbonato de calcio, negro de fundición, baritinas, caolín, y polímeros finamente divididos tal como resinas curadas de urea-formaldehído. Asimismo pueden contener pigmentos. Particularmente, si el polieno y/o el polimercaptano tiene una cadena de poli(oxialquileno), las
5. composiciones pueden contener asimismo substancias que estabilicen el producto curado contra efectos adversos de la luz. Los estabilizadores apropiados incluyen compuestos que tienen por lo menos un grupo de hidroxilo fenólico y por lo menos un grupo de alquilo o de alcoxilo de 1 a 8 átomos de carbono
 10. en el mismo anillo bencénico, especialmente compuestos que tienen de 1 a 4 anillos bencénicos, por lo menos uno de los cuales lleva un grupo de hidroxilo fenólico orto para tal grupo de alquilo o alcoxilo. Ejemplos específicos de estabilizadores apropiados incluyen 1,1-bis(3,5-di-tercibutil-2-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(3-tercibutil-2-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(2-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano, bis(3-tercibutil-2-hidroxi-5-etilfenil)metano, sulfuro de bis(3-tercibutil-4-hidroxi-6-metilfenilo), 3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato de ootadecilo, tetraquis (3-(3,5-di-tercibutil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritilo, y el complejo de níquel de la fórmula
 - 15.
 - 20.
 - 25.
-

31 AGO 1954

5.



XXIV

Usualmente se emplea aproximadamente de 0,1 a 5% en peso del estabilizador, calculado sobre el peso del polimercaptano y/o polieno conteniendo poli(oxialquileno).

10.

La composición puede asimismo contener agentes de brillo fluorescente, absorbedores de luz ultra-violeta, y agentes antimicrobianos.

15.

El polieno y el polimercaptano se aplican usualmente en el estado líquido, si es necesario en solución en un disolvente orgánico volátil (tal como tricloroetileno, acetona, etilmetilcetona, tolueno, o acetato de etilo) o en una suspensión o emulsión acuosa. Las suspensiones o emulsiones acuosas pueden obtenerse al agitar vigorosamente con agua en presencia de un surfactante, tal como un aducto de un mol de p-nonilfenol

20.

con 9 moles de óxido de etileno o de un mol de n-alquileminas mixtas conteniendo 16 ó 18 átomos de carbono con 70 moles de óxido de etileno: con polienos que contienen grupos de carboxilo libres, estos pueden suspenderse en agua que contiene la cantidad requerida de un alcali para la neutralización de los grupos de carboxilo.

25.

Usualmente de 1 a 20 partes del peso combinado del polieno y del polimercaptano se utilizan por 100 partes en peso de cuero. Las composiciones pueden aplicarse por revestimiento mediante rodillo, revestimiento mediante cuchilla, coada, fregado o aplicado con brocha; donde el cuero tiene una

31 AGO



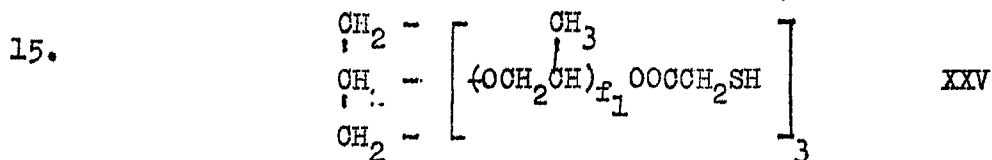
cara granulosa, se aplica de preferencia a esta cara antes que a la cara descarnada, o a ambas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Las partes por peso y las temperaturas se dan en grados Celsius.

5. El "poliol I" es un polioxipropilentríol (un aducto de glicerol-óxido de propileno) de un peso molecular medio de 700. Los polioles II, III, IV, y V son similares, pero tienen pesos moleculares medios de 4.000, 480, 600 y 1.500, respectivamente,

10. El politiol A indica tetratioglicolato de pentaeritritol.

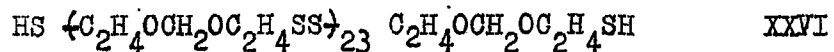
El politiol B indica el tritioglicolato de poliol I: el politiol B es de la fórmula



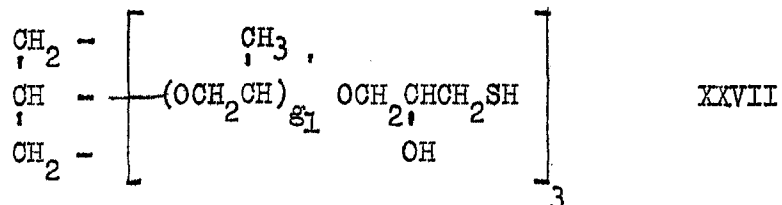
donde

f_1 es un número de valor medio 3,5.

20. El politiol C indica un polisulfuro que es esencialmente de la fórmula media



25. El politiol D indica el éter de tris(2-hidroxi-3-mercaptopropilo) de poliol III: es esencialmente de la fórmula





donde

g_1 representa un número entero de valor medio de 2,2.

El politiol E es el tritrioglicolato de poliol II: es de la fórmula XXV, donde f_1 es un número entero de valor medio 22,5.

El politiol F es el tritrioglicolato de poliol IV: es de la fórmula XXV, donde c_1 es un número entero de valor medio 2,9.

El politiol G es un poliéster terminado en mercaptano, realizado al calentar a reflujo glicerina (1 mol), ácido adípico (4 moles), butan-1,4-diol (4 moles), y ácido tioglicólico (3 moles) en percloroetileno con agitación por 5 horas bajo nitrógeno, en presencia de ácido p-toluensulfónico en cantidad de catalizador, eliminándose el agua formada durante la reacción como su azeótropo. La mezcla se lavó con agua hasta que las lavazas tenían un pH de 5 a 6, luego se destiló el percloroetileno bajo presión reducida.

El politiol H, asimismo un poliéster terminado en mercaptano, se realizó similarmente, a partir de 1 mol de 1,1,1-trimetilolpropano, 2 moles de ácido adípico, 2 moles de polioxipropilenglicol de peso molecular medio 425, y 3 moles de ácido 3-mercaptopropiónico.

El politiol J es tritrioglicolato de 1,1,1-trimetilolpropano.

El politiol K es 1,2-bis(2-mercaptoetoxietano).

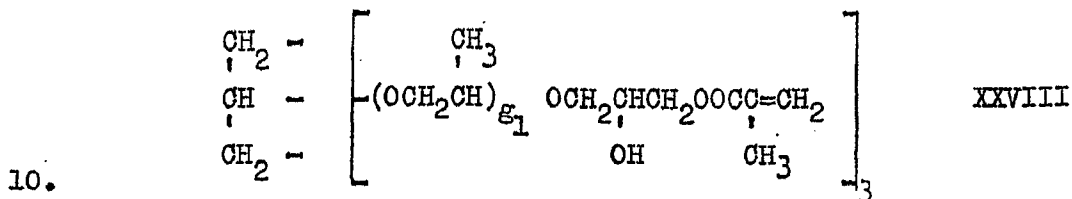
La poliolefina A es el éter de tris(3-metacriloxi-2-hidroxi-n-propilo) de poliol I, y se preparó como sigue:

El éter triglicídico (500 g) de poliol I (que tiene un contenido de epóxido de 2,7 equivalentes/kg), el ácido



metacrílico (116 g), la trietilamina (6 g), y la hidroquinona (0,5 g) se agitaron conjuntamente a 80° por 2 horas y luego a 120° por 3 horas, en cuyo tiempo el contenido de epóxido del producto bajo a 0.

5. La poliolefina A es substancialmente de la fórmula

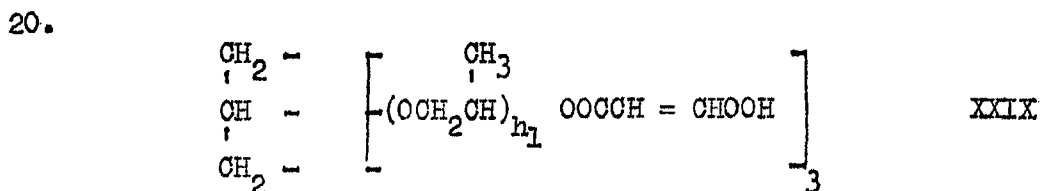


donde

g_1 es un número entero de valor medio 3,5.

La poliolefina B indica el tris(3-carboxiacrilato) de poliol II, y se realiza en esta forma -

15. Una mezcla de poliol II (200 g), 14,7 g de anhídrido maleico, y 2 g de N-bencildimetilamina se agitó a 120° por 100 minutos. El producto, la poliolefina B, es substancialmente de la fórmula



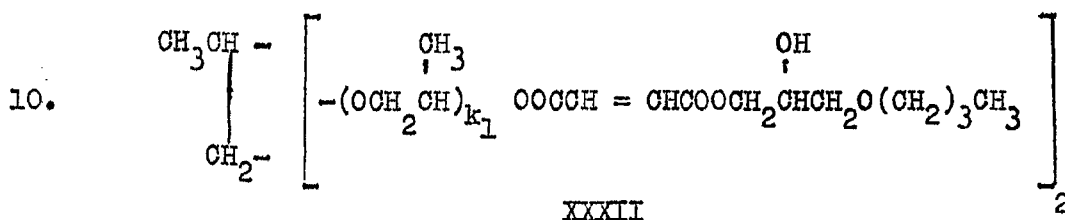
donde

25. h_1 es un número entero de valor medio 22,5.

La poliolefina C que es substancialmente el éster 3-n-butoxi-2-hidroxipropílico de poliolefina B, se realizó al adicionar, mientras se agitaba, 49 g (0,9 de proporción molar) de éster n-butilglicídílico (contenido de epóxido 7,1 equiva-



5. geno 500 g de un poli(oxipropileno)glicol de peso molecular medio 2.000 con 49 g de anhídrido maleico a 80° por 45 minutos y luego por 1 hora a 120° en presencia de 5 g de N-bencil-dimetilamina: al producto se adicionó éter n-butilglicidilico de contenido de epóxido 7,05 equivalentes/kg (71 g) y la mezcla se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno por 1 hora 3/4 a 120°. La poliolefina E es substancialmente de la fórmula



donde

k_1 indica un número entero de valor medio 16.6.

15. La poliolefina F es obtuvo al calentar 3 kg de polioliol V, anhídrido maleico (588 g), y trietilamina (25 g) por 2 horas a 80°. Se obtuvo un líquido de color ambar, con un contenido de 1,72 equivalentes de dobles enlaces etilénicos por kg: es substancialmente de la fórmula XXIX, donde h_1 indica un número entero de valor medio 8,1.

20. La poliolefina G se preparó en una forma similar, empleando 1,2 kg de polioliol IV en lugar de 3 kg de polioliol V: es substancialmente de la fórmula XXIX, donde h_1 indica un número entero de valor medio 2,9.

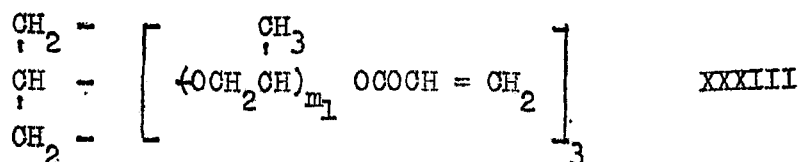
25. La poliolefina H se preparó al adicionar cloruro acrílico recién destilado (20 g) a una solución agitada de polioliol II (200 g) y trietilamina (22 g) en 200 g de acetona seca, agitando la mezcla por 1 hora a temperatura ambiente, y calentando luego a reflujo por 5 horas. El producto se filtró,



se adicioné 0,2 g de p-metoxifenol para inhibir la polimerización, y la acetona se evaporó bajo presión reducida.

La poliolefina H es substancialmente de la fórmula

5.



donde

10. m_1 indica un número entero de valor medio 22,5.

La poliolefina J se obtuvo al agitar 500 g de éster triglicídico de polirol I (contenido de epóxido 2,7 equivalentes/kg), ácido acrílico (97 g) trietilamina (6 g), e hidroquinona (0,5 g) a 80° por 2 horas y luego a 120° por 3 horas,

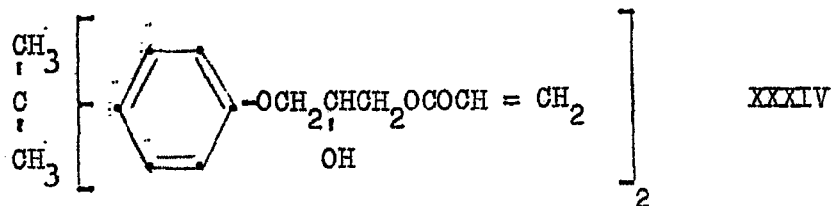
15. en cuyo tiempo el contenido epóxido de la mezcla descendió a cero.

El producto, la poliolefina J, es substancialmente de la fórmula XXXI, donde j_1 es un número entero de valor medio 3,5.

20.

La poliolefina K se preparó al mezclar 384 g del éster diglicídico de 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano, de contenido de epóxido 5,2 equivalentes/kg, con 144 g de ácido acrílico en presencia de N-bencildimetilamina (5,3 g) y p-metoxifenol (0,53 g), y al calentar a 120° por 2 horas. El producto, la poliolefina K, es de la fórmula

25.



31 AGO

Ejemplo I

Se realizaron composiciones al mezclar conjuntamente los componentes relacionados, indicando las cifras partes.

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
5. Poliolefina A	3	3	-	-	3
Poliolefina B	-	-	5	5	-
Politiol A	1	1	-	-	-
Politiol B	-	-	1	1	2
Trietilamina	0.1	0.1	-	-	0.05
10. Tricloroetileno	-	-	-	-	0.45
sílice ⁺	-	0.2	-	0.3	-

⁺Se utilizó un sílice de elevada área superficial específica.

15. Se roció sobre piezas de cuero adobadas al cromo (1 mm de espesor) y se dejó curar durante la noche a temperatura ambiente bajo placas de vidrio pesadas. Se produjeron en todos los casos revestimientos muy brillantes y suaves siendo el cuero tratado elástico y de apariencia atractiva.

Ejemplo II

20. Vaqueta, que se adobó mediante un procedimiento de adobo sintético-adobo de cromo se roció suavemente sobre la cera granulosa para un aumento de un 10% (peso húmedo) con una composición que comprendía 1000 partes de una solución acuosa al 40% de politiol E, 800 partes de una emulsión acuosa al 40% de poliolefina B, y 20 partes de un colorante (CIBALAN Red 2 GL). El cuero se secó por 3 horas a 60°, obteniéndose un revestimiento de color fuerte, resistente a la abrasión con un acabado blando. En lugar del CIBALAN Red 2 GL, pueden utilizarse otros colorantes aniónicos o no iónicos.

TABLA II

	<u>o</u>	<u>p</u>	<u>q</u>	<u>r</u>	<u>s</u>	<u>t</u>	<u>u</u>	<u>v</u>	<u>w</u>
	53	50	-	-	-	-	-	31,2	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	33
5.	-	-	20	20	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	25	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	10	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	15	-	-
	4	-	-	-	-	-	-	-	-
10.	-	-	-	-	25	33	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	33.7	-	-
	-	-	26.4	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	35	-	-	-	-	-
	-	5	-	-	-	-	-	-	-
15.	-	-	-	-	-	-	-	2	5
	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

= . =

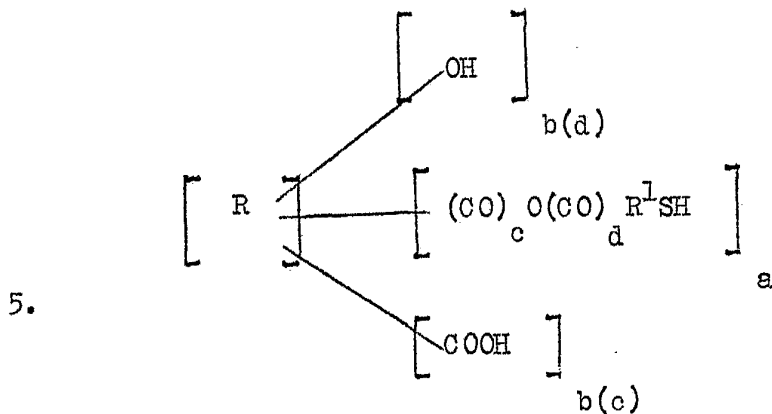
REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 40648/72 depositada el 1.9.72.

25. 1. Un procedimiento para proporcionar cuero con una superficie apta para prendas o decorativa caracterizado porque en su realización se trata, en una primera etapa, el cuero sobre por lo menos una cara, en una relación de 100 partes en peso con 1 a 20 partes en peso de una composición

- curable formada por un polimercaptano que contiene, por molécula media, por lo menos dos grupos de mercaptano, y un polieno que tiene, por molécula media, por lo menos dos dobles enlaces etilénicos, cada uno beta a un átomo de nitrógeno, azufre, u oxígeno, siendo superior a 4 la suma de los grupos de mercaptano en el citado polimercaptano y de tales enlaces dobles etilénicamente en el citado polieno, en una proporción de ambos componentes tal que el polimercaptano se encuentra preferentemente en una cantidad suficiente para suministrar de 0,8 a 1,1 grupos de mercaptano por el citado doble enlace etilénico del polieno, y conteniendo, a su vez, la composición un acelerador de curado preferentemente constituido por un ácido de Brønsted o un catalizador exento de radical, siguiéndose, en una segunda etapa del proceso, el curado de la composición fijada sobre el cuero, sin aplicación de calor o, si se desea, a una temperatura de 60° por lo menos, pero no superior a 180°C.
5. 10. 15. 20. 25.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que por lo menos uno del polieno y del mercaptano tiene un peso molecular medio en el intervalo de 1.000 a 6.000.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el polimercaptano contiene hasta seis grupos de mercaptano por molécula.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el polimercaptano participante en la composición de tratamiento es un éster de un ácido monomercaptancarboxílico con un alcohol polihídrico o de un alcohol monomercaptanmonohídrico con un ácido policarboxílico, preferentemente

de la fórmula



donde

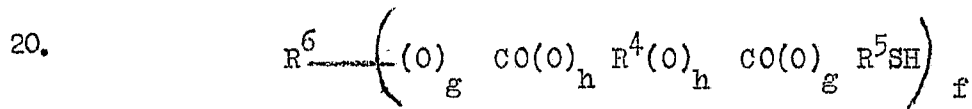
10. R representa un radical de hidrocarburo alifático o aralifático de por lo menos 2 y a lo sumo 60 átomos de carbono, que puede contener solo un átomo de oxígeno de éter,

15. R¹ representa un radical de hidrocarburo que puede contener a lo sumo un grupo de carboniloxilo,

a es un número entero de 2 a 6,

b es un número entero positivo de valor 3 a lo sumo, tal que (a + b) es 6 a lo sumo, y

c y d representan, cada uno, 0 ó 1, pero no son lo mismo, o bien, de la fórmula



donde

f es un número entero de 1 a 6,

g y h son, cada uno, 0 ó 1, pero no son lo mismo,

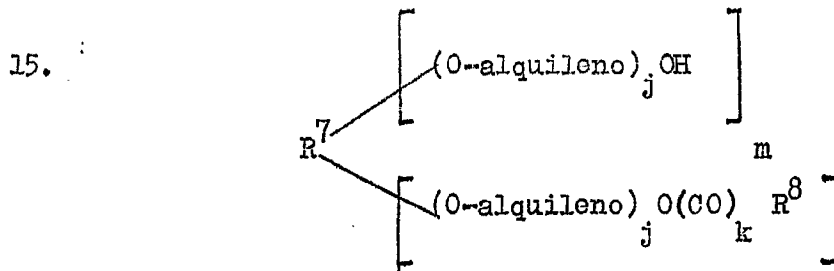
25. R⁴ representa un radical orgánico bivalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a las unidades -O- o -CO-

indicadas,

5. R^5 representa un radical orgánico bivalente, enlazado a través de un átomo de carbono o átomos de carbono del mismo a los grupos -SH y unidades -O- o -CO- indicados, y

10. R^6 representa un radical orgánico, que puede contener por lo menos un grupo -SH cuando f es 1, enlazado a través de un átomo de carbono o átomo de carbono del mismo a las unidades -O- o -CO- indicadas.

5. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el polimercaptano así mismo es un éter o un éster de la fórmula general



donde

20. cada grupo de "alquileo" contiene una cadena de por lo menos 2 y a lo sumo 6 átomos de carbono entre átomos de oxígeno consecutivos,

35. j es un número entero positivo tal que el peso molecular medio del polimercaptano es por lo menos 400,

k es 0 ó 1,

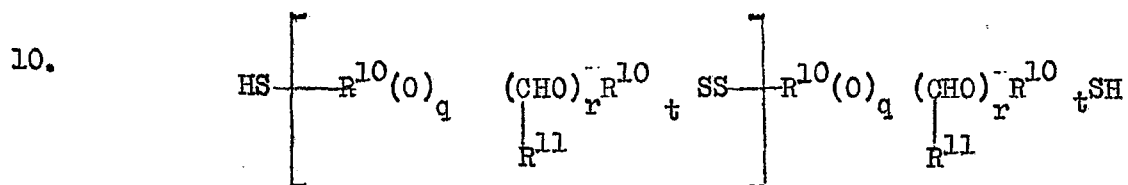
m es 0 o un número entero positivo tal que (m + n) es 6 a lo sumo,

n es un número entero de 2 a 6,

R^7 representa el radical de un alcohol polihídrico tras eliminación de los grupos de hidroxilo alcohólicos ($m + n$), y

5. R^8 representa un radical alifático que contiene por lo menos un grupo de mercaptano.

6. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el polimercaptano también es de la fórmula



donde

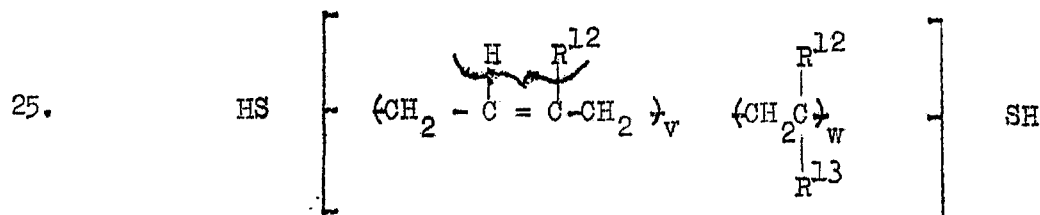
15. R^{10} indica un grupo de hidrocarburo alquilénico que contiene de 2 a 4 átomos de carbono,

R^{11} indica $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, o $-\text{C}_2\text{H}_5$,

u es un número entero que tiene un valor medio de por lo menos 1, y q es cero, en cuyo caso r y t son, cada uno, asimismo cero, o q es 1,

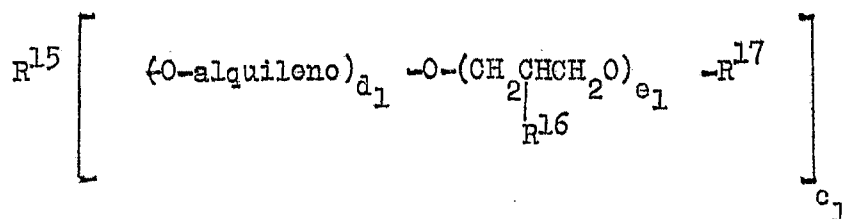
20. en cuyo caso r es cero o 1 y t es 1.

7. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el polimercaptano es también un poli(butadieno) terminado en mercaptano de la fórmula



lecular medio en el intervalo de 250 a 10.000 y, preferentemente tiene por lo menos dos enlaces dobles etilénicos cada uno alfa al grupo de carboniloxilo.

5. 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que el polieno es de la fórmula



donde

10. d_1 es 0 o un número entero positivo de valor tal que el peso molecular medio del polieno no excede 10.000,
- e_1 es 0 ó 1,
- c_1 es un número entero de por lo menos 1,
15. R^{15} indica el radical que permanece tras eliminación de los grupos OH de c_1 de un compuesto que tiene por lo menos grupos de hidroxilo alcohólicos o fenólicos c_1 o el radical de acilo que permanece tras eliminación de los grupos
20. OH de c_1 de un compuesto que tiene por lo menos grupos COOH de c_1 ,
- "alquileo" tiene la significación asignada en la reivindicación 5,
- R^{16} representa un grupo de la fórmula $-OH$ o $-OOCR^{18}$, donde R^{18} representa $-H$, o un grupo de hidrocarburo monovalente que puede llevar substituyentes de carboxilo o alcoxicarbonilo, y
25. R^{17} representa $-H$, un grupo de acilo, o el residuo,

- tras eliminación de un grupo de $-OH$, de un alcohol, con la previsión de que R^{15} y R^{17} no representan ambos acilo si d_1 y e_1 indican ambos 0 y que R^{17} no representa $-H$ si e_1 es 1,
5. existiendo un total de por lo menos dos dobles enlaces etilénicos alfa para los grupos de carbonilo en el grupo R^{15} , y/o en los grupos R^{17} de c_1 , y/o en los grupos R^{18} de e_1 c_1 si están presentes.

11. Un procedimiento para proporcionar cuero
10. con una superficie apta para prendas o decorativa.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Agosto 1973

JAIMÉ ISEERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MORA