



C 142

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES ORGANICAS CLORADAS Y SULFONADAS ENGRASADORAS PARA PIELLES Y CUEROS", a favor de la firma alemana HENKEL Y CIE. GmbH, residente en 4000 DUSSELDORF (Alemania) Henkelstrasse, 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a medios de engrasado para cueros y pieles, a base de productos clorados sulfonados de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, que están exentos de dobles enlaces olefínicos y que muestran propiedades de estabilidad frente a la luz, a la oxidación y a los ácidos.

10. Los medios de engrasado para cueros y pieles emulsionables en agua se obtienen, en general por sulfonación de grasas, aceites o ceras insaturados, naturales o sintéticos, con medios usuales de sulfonación, tales como ácido sulfúrico u oleúm técnicos. Por otra parte se sulfona, por regla general, solamente hasta que se alcanza una emulsionabilidad suficiente en agua, con lo cual el producto de sul-



- fonación obtenido posee aún un índice de yodo considerable. Debido al carácter insaturado de estos productos son, sin embargo, tanto la estabilidad a la oxidación, y por consiguiente la estabilidad al almacenamiento, de los medios de engrasado, como la estabilidad a la luz de los cueros y pieles, engrasados con ellos, desfavorablemente influenciadas. Por otra parte los ésteres sulfónicos, formados en la sulfonación, son poco estables frente al influjo de los ácidos en el cuero, y son fácilmente saponificados, por lo cual pueden originarse ácidos grasos libres y - en caso de que existan ácidos ^{grasos}/saturados en cantidad suficiente- ácidos grasos eflorantes.
- 5.
- 10.

- Según la memoria de la patente alemana 1.278.681 se supera este inconveniente, rebajando, mediante cloración parcial de los materiales de partida insaturados, el índice de dobles enlaces en un 20 a un 70%. La sulfonación subsiguiente conduce a medios de engrasado que muestran mejores propiedades con respecto a la luz y estabilidad al almacenamiento, sin embargo son también estos productos sensibles a los ácidos y su estabilidad al almacenamiento no es completa.
- 15.
- 20.

- Ulteriormente se han dado a conocer medios de engrasado del cuero por la memoria de la patente alemana 1 276 636, así como por la memoria de la patente francesa 2 031 167, que se obtienen por sulfonación y eventualmente cloración parcial de ésteres de ácidos grasos naturales o sintéticos, donde, como medio de sulfonación, se emplea SO_3 - en caso dado en mezcla con gases inertes. Tales productos de sulfonación son, dependiendo del contenido en sulfonatos
- 25.

13 SEP 1970



5. puros, estables a los ácidos. Sin embargo conservan un carácter parcial de insaturación, de modo que subsiste una sensibilidad a la oxidación y a la luz. Por otra parte, las sustancias insaturadas sulfonadas con trióxido de azufre, causan dificultades a causa de la reacción de oxidación inicialmente muy violenta, por lo que apenas se pueden evitar coloraciones oscuras y polimerizaciones indeseables. Tampoco un tratamiento ulterior de tales sulfonatos, por medio de medios de blanqueo usuales, puede eliminar el citado inconveniente.

10. El objeto de la invención son medios engrasadores para cueros y pieles, que evitan los inconvenientes anteriormente citados. Los medios se caracterizan por un contenido en productos clorados sulfonados de ácidos grasos superiores o de ésteres de ácidos grasos superiores con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{24} , que muestran un contenido en cloro comprendido entre el 20 y el 45 por ciento en peso, y que, esencialmente, no contienen dobles enlaces olefínicos, en forma de sus sales alcalinas, amónicas o aminas.

20. Debido a la ausencia de dobles enlaces, la estabilidad a la luz y a la oxidación de los medios de engrasado, reivindicados, son excelentes. Su unión a las fibras de cuero está caracterizada porque no se presentan migraciones así como tampoco la formación de manchas o de exudados. Los medios de engrasado reivindicados muestran también, frente a la acción de medios de disolución, buena resistencia. Los cueros y

25. pieles tratados según la invención se distinguen por un tacto suave y untuoso, particularmente agradable, así como por un hermoso lustre del pelo de la piel.



- Para la fabricación de los medios de engrasado reivindicados, se parte preferentemente de ácidos grasos superiores o de ésteres de ácidos grasos superiores de procedencia natural, con una longitud de cadena comprendida
5. entre C_8 y C_{24} , preferentemente comprendida entre C_{10} y C_{20} . Preferentemente son mezclas de ácidos grasos o de grasas o aceites, tales como los que existen en materiales grasos de procedencia natural, particularmente aquellos con una parte en ácidos grasos con insaturación simple o con insaturación
10. múltiple. Ejemplos adecuados son: aceite de coco, 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 pezuñas, aceite de cacahuete, aceite de arenque, además las mezclas de ácidos grasos obtenidas de
15. dichas grasas o aceites, así como ceras esterificadas de procedencia natural, por ejemplo aceite de esperma. También son apropiados aquellos materiales grasos que no contienen ácidos insaturados o cuyo contenido en ácidos grasos insaturados ha sido rebajado, por ejemplo extraídos por descomposición,
20. cristalización o destilación de grasas saturadas o grasas o aceites parcial o completamente endurecidos.

- Por otra parte entran en consideración, como materiales de partida para la fabricación de los medios de engrasado, también ésteres fabricados sintéticamente a partir
25. de ácidos grasos saturados o insaturados, con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{24} , preferentemente comprendida entre C_{10} y C_{20} , tales como ácido decancarboxílico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido dodecancarboxílico, ácido oleico, ácido linoleico o ácidos carbo-



- xílicos, fabricados por oxidación de parafinas, con uno ó más alcoholes alifáticos, con una longitud de cadena comprendida entre C_1 y C_6 , tales como metanol, etanol, isopropanol butanol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, glicerina, pentaeritrita o sorbita, o alcoholes superiores, con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{24} , tal como alcohol decílico o alcohol oléico.
- 5.

- Debido a su fácil accesibilidad, son preferidos, como materiales de partida, las grasa, aceites o ceras naturales, animales o vegetales, así como los productos de reesterificación fabricados con alcoholes alifáticos monovalentes inferiores, particularmente alcohol metílico, así como las correspondientes mezclas de ácidos grasos.
- 10.

- Los materiales de partida mencionados son sometidos, en primer lugar, a una operación de cloración, que se efectúa de forma conocida. Para ello se utilizan los métodos generales de cloración, tal como, por ejemplo, la introducción de cloro en forma gaseosa en el material de partida a clorar, que puede estar diluido, en caso dado, con un medio de dilución orgánico, tal como por ejemplo, tetracloruro de carbono. El cloro puede diluirse por medio de gases inertes, por ejemplo nitrógeno. En general, se procede de modo que al principio se clora a temperatura ambiente o a temperatura moderadamente elevada, hasta saturación aproximadamente de los dobles enlaces existentes. A continuación se sigue pasando la corriente de cloro a temperatura comprendida entre 40° y $100^{\circ}C$ aproximadamente, hasta alcanzar el grado de cloración deseado, bajo sustitución de átomos de H. Se recomien-
- 15.
- 20.
- 25.



- da dejar actuar, al menos al comienzo de la cloración por sustitución, la luz de una lámpara de vapor de mercurio, u otra fuente de luz UV. De forma ventajosa se continúa la exposición hasta la terminación de la cloración. En cualquier
5. caso hay que tener cuidado, por medio de la correspondiente refrigeración, de que la reacción inicial, exotérmica, no conduzca a reacciones secundarias. A través de la cloración debe conseguirse esencialmente saturar todos los dobles enlaces existentes en el material de partida y alcanzar un
10. contenido en cloro en el producto final comprendido entre el 20 y el 45 por ciento en peso, preferentemente comprendido entre el 30 y el 45 por ciento en peso. A través de la cloración se transforman también materiales de partida sólidos en forma líquida a pastosa, de modo que se obtienen productos de cloración con puntos de fusión relativamente bajos,
15. lo cual es ventajoso para la operación de sulfonación subsiguiente. Tras la cloración es conveniente eliminar los restos de ClH disueltos eventualmente, existentes en la masa. Para este fin se puede insuflar en la mezcla de reacción, a
20. temperatura tan baja como sea posible, una corriente de aire seco, nitrógeno, dióxido de carbono u otro gas inerte, hasta que el contenido en cloruro de hidrógeno sea suficientemente bajo.

25. La sulfonación se conduce con SO_3 de forma conocida. Para ello se usan normalmente mezclas de SO_3 -aire con un contenido del 2 al 20 por ciento en volumen, preferentemente del 4 al 8 por ciento en volumen, naturalmente pueden usarse como medio de dilución otros gases inertes, tales como nitrógeno, dióxido de carbono o similares.



- La sulfonación se conduce a temperaturas comprendidas entre 0° y 90°C. Para la posible obtención de productos de sulfonación de color claro, se trabaja de manera conveniente dentro de este margen de temperaturas, a temperaturas tan bajas como sea posible. También puede ser conveniente someter a sulfonación los productos de cloración disueltos en un medio de disolución orgánico indiferente. El SO₃ reacciona con los productos de cloración con formación de grupos sulfonato no hidrolizables. Se pretende una recepción de SO₃ comprendida entre 40 y 100, preferentemente comprendida entre 40 y 75 moles por ciento con relación al producto de cloración.
- 5.
- 10.

- La neutralización se efectúa con hidróxidos alcalinos, tales como NaOH o KOH en disolución acuosa o, preferentemente con disolución de amoníaco o con una amina alifática o cicloalifática o una alcanolamina con una longitud de cadena de C₂ a C₆, tal como trietanolamina. Se obtienen productos emulsionables en agua altamente concentrados con excelente estabilidad a la oxidación, a la luz y a los ácidos que son apropiados de forma excelente para el engrasado de cuero blanco, pastel y claro, así como para el engrasado de pieles valiosas y similares.
- 15.
- 20.

- En el caso de empleo de materiales de partida de color oscuro o de fuerte insaturación, puede recomendarse un blanqueo de los productos de sulfonación. Este se efectúa de forma usual, por medio de adición de una pequeña cantidad de H₂O₂, comprendida entre aproximadamente 0,5 a 5 %, preferentemente comprendida entre 1 y 4 %, al producto de sulfonación ácido, a una temperatura comprendida entre 20 y 80°,
- 25.



preferentemente comprendida entre 40 y 60%. Por medio de esta medida pueden aclararse considerablemente también productos de sulfonación de color oscuro.

- Los productos se emplean usualmente en forma de emulsiones acuosas para el abrillantado del cuero o para el tratamiento de pieles. Los productos son autoemulsionables de modo que adiciones suplementarias de emulsionantes no son necesarias en general. Para la obtención de efectos especiales, pueden combinarse los productos de sulfonación además,
5. con los correspondientes productos de cloración no sulfonados, o con otros medios usuales de tratamiento del cuero, tales como por ejemplo aceites o grasas no sulfonados, tales como grasa de pescado, aceite de esperma, aceite de pezuñas y similares, o medios de engrasado sintéticos tales
10. como cloroparafinas, sulfonatos de parafina, grasas nativas sulfonadas o aceites o ésteres de ácidos grasos sintéticos, o aceite mineral y similares, en caso dado en combinación con emulsionantes aniónicos, no iónicos o catiónicos, tal
15. como productos de adición de óxido de etileno con alcoholes grasos superiores, alquilfenoles o aminas grasas con una longitud de cadena comprendida entre C_{10} y C_{20} . Una estabilización del producto puede conseguirse por medio de compuestos epoxi en una cantidad comprendida entre 0,5 y 5 por ciento en peso, el cual contiene todavía cantidades
20. no perjudiciales eventualmente, o de nueva formación, de restos de cloruro de hidrógeno. Ejemplos adecuados son: glicida, epiclорhidrina, glicidileter mono o polivalente, alcoholes, tales como glicol, glicerina o sorbita, así como materiales grasos epoxidados, por ejemplo aceite de soja epo-
- 25.



xidado, aceite de colza epoxidado o éster butílico del ácido oleico epoxidado.

- Los productos son bien aceptados por el cuero y dan notables efectos de engrasado y de suavizado, los cuales poseen una notable estabilidad contra el agua y contra las disoluciones de medios de limpieza acuosas u orgánicas. Su tendencia a migrar bajo esfuerzos térmicos es muy pequeña, de modo que se dejan elaborar, por ejemplo, en procedimiento de conglutinación o de vulcanización de suela de goma, en la pala de zapatos, sin dificultades. Particularmente conveniente es la excelente estabilidad a la luz y a la oxidación y a los agentes ácidos de los productos, lo cual les hace apropiados también para engrasado de cueros y pieles claras y sensibles.

15. EJEMPLO 1

- Se cloró éster metílico de ácido graso de sebo (índice de yodo 53) por introducción de cloro baja radiación simultánea con una lámpara UV, hasta un contenido del 30 % en peso de cloro. El éster metílico de ácido graso de sebo clorado obtenido, estaba esencialmente libre de dobles enlaces.

- La sulfonación subsiguiente se efectuó en una vasija de vidrio cilíndrica con camisa de refrigeración. En la vasija se vertieron 440 g del éster metílico de ácido graso de sebo clorado (1,08 Mol) y se introdujo, por medio de un tubo para conducción de gases, una mezcla de SO_3 -aire con un contenido aproximado del 3% en volumen de SO_3 , a una velocidad de aproximadamente 800 litros/hora. En el transcurso de 50 minutos fueron requeridos 65 g de SO_3 (0,81 Mol) para la



13 SEP 1949

- reacción. La temperatura de la reacción fue mantenida entre 80 y 85°C, mediante bombeo de agua caliente a una temperatura comprendida entre 70 y 75°C. Tras el final de la introducción del SO₃ se dejó seguir la reacción 10 minutos más a una temperatura comprendida entre 80 y 85°C, bajo introducción de aire a presión.
- 5.

- A continuación fueron tratados 470 g del producto de sulfonación, en un recipiente de vidrio, en porciones, bajo agitación, con 48 g en total de H₂O₂ al 30 %. El producto de sulfonación, inicialmente oscuro, tomó en el transcurso del blanqueo un color amarillo miel. El producto blanqueado fué neutralizado por adición de 71 g de disolución de NH₃ al 25%. Se obtuvieron 587 g de un producto pastoso amarillento.
- 10.

- Una pala de zapato de cuero curtido con materiales curtientes sintéticos, bien una pala de zapato de cuero curtido con materiales curtientes de resina, fue engrasada en tina durante 45 minutos a 60° con 100 a 120% de baño y un 5 a 6 % del producto de sulfonación que contiene cloro, obtenido según el citado procedimiento, como sustancia de engrasado, siendo los porcentajes con relación al cuero. El cuero secado y terminado de forma usual se caracterizaba por un tacto completo, suave y flexible, y mostraba una excelente estabilidad a la luz y a la oxidación.
- 15.
- 20.

25. EJEMPLO 2

Se hicieron reaccionar, como se ha indicado en el ejemplo 1, 415 g de un éster metílico de ácido graso de sebo clorado, con un contenido en cloro del 30% en peso (1,02 Mol) con 37 g de SO₃ (0,46 Mol), por borbóteo de una mezcla de SO₃-aire, con un contenido de SO₃ del 3% en volumen, du-



- rante 30 minutos a una temperatura comprendida entre 80 y 85°C. Tras terminación de la reacción final, a una temperatura comprendida entre 80 y 85°C, se blanquearon 434gⁱ del producto de sulfonación a una temperatura comprendida entre
5. 50 y 60° con un total de 45 g de H₂O₂ al 30%. Tras neutralización del producto de sulfonación blanqueado, amarillento con 44 g de disolución de NH₃ al 25%, se obtuvieron 516 g de un producto amarillento, pastoso con un 84% de sustancia activa.
10. Prendas de cuero curtido y teñido al cromo se engrasaron en tina, a 60°C durante 45 minutos con un 100% de baño, con un 6 a un 8 % de sustancia de engrasado, formada por una mezcla de 80 % en peso del producto de sulfonación que contiene cloro y 20 % en peso del citado éster metílico de ácido graso de sebo no sulfonado.
15. Los cueros secados y acabados en forma usual se caracterizaban por un tacto suave y flexible completo, y por una excelente solidez al marcado así como buena estabilidad a la luz y a la oxidación.
20. EJEMPLO 3
- En la forma indicada en el ejemplo 1, se sometió a sulfonación un éster metílico de ácido graso de sebo con un contenido en cloro del 41% en peso. A continuación se hicieron reaccionar 350 g del éster metílico de ácido graso de sebo clorado (0,73 Mol) por introducción de una mezcla de SO₃-aire, con un contenido en SO₃ del 3% en volumen, durante 30 minutos, a una temperatura comprendida entre 80 y 85°C, con 35 g de SO₃ (0,44 Mol). A continuación se efectuó el blanqueo de 362 g del producto de sulfonación a una tem-
- 25.



5. peratura comprendida entre 50 y 60°C con H₂O₂ al 30 %, en una cantidad total de 37 g. Tras neutralización del producto de sulfonación amarillento, blanqueado, con 40 g de disolución de NH₃ al 25 %, se obtuvieron 436 g de un producto amarillento, pastoso, con un contenido del 81 % en sustancia activa.

10. Guantes de cuero, curtidos al cromo y teñidos de pastel, de cabretilla se engrasaron en tina a 60°C durante 45 minutos con 100 % de baño y 4 a 6 % de sustancia de engrasado, formada por una mezcla de 75 % del producto de sulfonación clorado obtenido, 21 % del citado éster metílico de ácido graso de sebo no sulfonado y 4 % de una amina de sebo transformada con 4 moles de óxido de etileno, secados y acabados de forma usual.

15. Los cueros se caracterizaban por un tacto terso y flexible, así como por una excelente estabilidad a la luz

EJEMPLO 4

20. Se hicieron reaccionar 350 g (0,73 Mol) del éster metílico de ácido graso de sebo clorado, del ejemplo 3, por introducción de una mezcla SO₃-aire con un 3 % en volumen aproximadamente de SO₃, a una velocidad de 600 litros/hora, durante aproximadamente 20 minutos a una temperatura comprendida entre 80 y 85°C, con 23 g de SO₃ (0,29 Mol). Después de terminación de la reacción se efectuó el blanqueo de 358 g
25. del producto de sulfonación, a una temperatura comprendida entre 50 y 60°C, con una cantidad total de 37 g de H₂O₂ al 30 %. La neutralización del producto de sulfonación amarillento, con 26,5 g de disolución de NH₃ al 25 %, dió 417 g de un producto amarillento, pastoso con un 85 % de sustan-



1974 18722

cia activa.

5. Una prenda de cuero de buey teñida y curtida al cromo se engrasó a una temperatura de aproximadamente 60°C durante 45 minutos, con 100 % de baño y 6 a 8 % de sustancia engrasadora, formada por una mezcla de 76 % del producto de sulfonación clorado anteriormente obtenido, 20 % del éster clorado no sulfonado anteriormente citado, y 4 % de una mezcla técnica de alcoholes grasos con una longitud de cadena comprendida entre C_{12} y C_{18} transformada con 8 moles de óxido de etileno, en tina.

Los cueros secados y acabados en forma usual se caracterizaban por un tacto suave y flexible completo así como por una estabilidad sobresaliente a la luz y a la oxidación.

15.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 22 45 077,7 del 14 de Septiembre de 1972.

20.

1. Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas cloradas y sulfonadas engrasadoras para pieles y cueros, caracterizado por someterse a un proceso sucesivo de cloración y sulfonación ácidos grasos superiores o de ésteres de ácidos grasos superiores con una cadena de longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{24} , hasta alcanzar un contenido en cloro combinado comprendido entre 20 y 45 % en peso de un 40 a un 100, preferentemente de un 40 a un 75% en moles de SO_3 , eliminándose sustancialmente los dobles enlaces olefínicos y neutralizándose en forma de sus sales alcalinas, de amonio o de amina.

25.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el producto de reacción presenta un contenido de productos clorados sulfonados, con un contenido en cloro com

ME

prendido entre 30 y 45 % en peso.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto de reacción presenta un contenido en productos clorados sulfonados de grasas y aceites naturales.

5.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto de reacción presenta un contenido en productos de cloración sulfonados de ésteres de ácidos grasos, con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{24} y alcoholes alifáticos monovalentes, con una longitud de cadena comprendida entre C_1 y C_6 .

10.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto de reacción presenta un contenido en productos de cloración sulfonados del éster metílico de ácidos grasos, con una longitud de cadena comprendida entre C_8 a C_{24} .

15.

6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de reacción se presenta en combinación con los correspondientes productos de cloración no sulfonados.

20.

7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el producto de reacción se combina con medios usuales de tratamiento del cuero del grupo de los aceites, grasas, cloroparafinas, sulfonatos de parafinas, grasas o aceites nativos sulfonado o ésteres de ácidos grasos sintéticos o aceites minerales.

25.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 y 7 caracterizado por combinarse adicionalmente con un contenido de emulgentes anión activos, no ionogenos o catión activos.

ME

13 SEP.



418722

9. Procedimiento, según las reivindicaciones 6 y 7 caracterizado porque como emulgentes no ionógenos se emplean productos de adición de óxido de etileno con alcoholes grasos alquilfenoles o aminas grasas superiores, con una longitud de cadena comprendida entre C_8 y C_{20} .

10. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por combinarse asimismo con un contenido de 0,5 a 5 % en peso de un estalizante formado por un compuesto epoxi activo.

10. 11. Procedimiento para la preparación de composiciones orgánicas cloradas y sulfonadas engrasadoras para picles y cuero.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Septiembre 1973.

p. a.

JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE L. MORA

mle