

443374

Int. Cl.:	D06P

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE CUEROS CURTIDOS",
a favor de HERCULES POWDER COMPANY LIMITED, de nacionali-
dad inglesa, domiciliada en LONDRES WH 8AL (Inglaterra)
One Great Cumberland Place.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a
un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, en
particular cueros curtidos por medios vegetales y cueros
curtidos al cromo, incluyendo cueros a todo cromo, cue-
ros al cromo recurtidos (cueros al cromo recurtidos con
agentes curtientes vegetales o sintéticos) y cuero al se-
micromo, especialmente el que se consigue por recurtido
al cromo, cueros ya curtidos mediante productos vegetales,
clasificados como curtidos "E.I."

10. Un cierto número de tipos de cueros curtidos
en utilización normal incluyendo cueros curtidos al semi-
cromo y cueros curtidos mediante productos vegetales,
tienen características aniónicas y por lo tanto tienen
una buena afinidad para tintes catiónicos, es decir, tin

tes básicos. Sin embargo, aunque dichos tintes dan usualmente una buena intensidad de color, muestran poca penetración en el grueso del cuero y poca estabilidad a la luz y al lavado en seco. Los tintes aniónicos, es decir

5. tintes ácidos y directos, si bien presentan una buena penetración y en general una buena estabilidad a la luz, al lavado en seco y al cepillado en seco y en húmedo, tienen mucha menor afinidad para dichos cueros y por lo tanto proporcionan solamente tonos pálidos o medios. Algunos cueros, principalmente cueros a todo cromo, tienen características catiónicas que provocan dificultades de teñido, especialmente en conseguir uniformidad en el teñido.

Las técnicas llamadas "sandwich" se han ideado como medios prácticos de intensificar la profundidad de color impartida al cuero curtido que posee poca afinidad para los tintes aniónicos y se puede considerar como un proceso por fases de intensificación del tinte. Las técnicas "sandwich" típicas comprenden: a/ tratamiento del

15. cuero, de manera típica, con la mitad de la cantidad de tinte ácido total, agotar el baño de tinte con ácido fórmico y luego tratar el cuero con la cantidad restante de tinte ácido y agotar nuevamente con ácido fórmico. Las deficiencias inherentes a este procedimiento incluyen la

20. poca estabilidad del color al agua y poca resistencia al sudor del cuero teñido.

b/Proceder como en el caso a/ y seguir con un tratamiento de capa final con un tinte básico. Las deficiencias inherentes a este procedimiento son la poca estabilidad al cepillado, al agua, a la luz y a los disol-

25. 30.

ventes.

c/Proceder como en el caso a/ con la añadidura de un tratamiento mediante tinte básico entre las aplicaciones primera y segunda de tinte ácido. Este tratamiento resulta en una reducida estabilidad al agua, a la luz y a los disolventes.

d/Proceder como en el caso c/ sustituyendo el tratamiento mediante tinte básico intermedio con un tratamiento mediante tintes auxiliares catiónicos, siendo ejemplos de éstos los tintes vendidos en Inglaterra con las designaciones comerciales Parvol ASP, Lipamin OK y Matexil FC-PN. Las deficiencias de este procedimiento son la poca estabilidad al cepillado y a los disolventes. Se pueden llevar a cabo otros tratamientos adicionales con los tintes catiónicos auxiliares seguidos de otro tinte mediante tintes ácidos, pero la resistencia a los disolventes disminuye de modo general. Sin embargo, estos procedimientos se han adoptado en la industria de los curtidos como los medios mejores de aumentar la intensidad del tinte.

Es finalidad de la presente invención el proporcionar un procedimiento para el teñido de cuero en el que con una sola aplicación de tinte aniónico se pueden conseguir tonos profundos iguales o mejores que los que se pueden conseguir corrientemente por las técnicas antes mencionadas de "sandwich" y en los que los tintes aniónicos convencionalmente utilizados en la industria de curtidos se pueden utilizar de modo más económico. Otras ventajas que se pueden conseguir mediante esta invención comprenden la extensión de la gama de tintes que se pue-

den utilizar con éxito para el teñido de cuero, utilizando aquéllos que hasta el momento han proporcionado valores de color reducidos, consiguiendo un buen brillo, buena penetración del color, una deseable regularidad del

5. tinte y una economía significativa de tintes, al propio tiempo que se mantienen unos niveles aceptables de estabilidad en húmedo, estabilidad en cepillado en seco, estabilidad al lavado en seco y características de manejo del cuero teñido.
10. Se ha descubierto, de acuerdo con esta invención, que al efectuar un tratamiento previo del cuero curtido, preferentemente cuero curtido mediante productos vegetales o cuero curtido al semicromo con un producto de condensación catiónico, derivado de la reacción de la
15. epícloridrina con una poliamida o con una mezcla poliamida/poliamina, es posible teñir el cuero con uno o más tintes aniónicos en una sola aplicación, para conseguir tonos profundos generalmente iguales o mejores que los que se pueden conseguir con las técnicas "sandwich" antes men-
20. cionadas.

- Por lo tanto, de acuerdo con esta invención se prevé un proceso para el teñido de cuero curtido que comprende: 1/ tratar el cuero curtido con un producto catiónico de condensación, derivado de la reacción de la epí-
25. cloridrina con una poliamida o con una mezcla poliamida/poliamina y a continuación, 2/ proceder al teñido del cuero con una sola aplicación de uno o más tintes aniónicos, con lo que el cuero es teñido hasta alcanzar un tono más profundo o más intenso que el que se conseguiría en la
30. ausencia del tratamiento con el producto catiónico de

condensación.

El producto catiónico de condensación utilizado en el proceso de esta invención es preferentemente el que se prepara reaccionando con epícloridrina los productos

5. siguientes, de modo alternativo:

i/ una poliamida soluble en agua formada por condensación de un ácido carboxílico alifático dibásico que contiene de 3 a 10 átomos de carbono o un ácido aromático dibásico o un ácido dibásico heterocíclico, con
10. una poliamina, generalmente una poliamina de polialquile no que contiene de 2 a 8 grupos alquile no o bien

ii/ una mezcla de la antedicha poliamida soluble en agua y una poliamina soluble en agua.

Los ácidos dibásicos alifáticos preferibles
15. utilizados en la producción de la poliamida son los que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en la molécula, tales como ácido succínico, ácido adíptico, ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico. Se pueden utilizar también mezclas de estos ácidos. Si se desea, se puede uti-
20. lizar el ácido dibásico conjuntamente con un ácido w-amino carboxílico o una lactama del mismo. Se pueden citar como ejemplo de ácidos w-amino carboxílico o lactamas de los mismos, conjuntamente con el ácido carboxílico dibásico, el ácido 6-aminocaproico, ácido 8-aminocaprílico,
25. 6-caprolactama y 8-capril lactama.

Los ácidos dibásicos aromáticos preferentes son: el ácido ftálico y el ácido isoftálico.

Los ácidos dibásicos heterocíclicos preferibles son el 1-carboxipentil-4-carboxipirrolidona.

30. Las poliaminas utilizadas en la producción de

- la poliamida pueden ser poliaminas del polietileno tales como dietilen triamina, trietilen tetramina o tetraetilen pentamina, polipropilen poliaminas tales como dipropilen triamina, polibutilen poliaminas o bisexametilen triamina o bien bis(3-aminopropil) amina. La poliamina puede
5. contener por lo menos un átomo de nitrógeno terciario que puede ser por ejemplo N-bis (aminopropil) metilamina. También se pueden utilizar mezclas de poliaminas tales como las conseguidas por la reacción del amoniaco con dicloru
10. ros de alquileno. La cantidad de ácido dibásico utilizado es suficiente para reaccionar con los grupos amina primarios disponibles, pero es insuficiente para reaccionar con los grupos amino secundarios en una proporción sustancial.
15. Además de la poliamina, que se puede considerar que actúa como fuente de grupos amino secundarios y terciarios, también se puede encontrar presente una diamina primaria tal como etilendiamina, polipropilen diamina o exametilen diamina. Puesto que los grupos amino pri
20. marios reaccionan más fácilmente con los grupos carboxílico del ácido dibásico que los grupos amino secundarios, la presencia de una proporción de diamina primaria en la mezcla de reacción se puede utilizar para controlar la frecuencia con la que los grupos amino secundarios apare
25. cen en la poliamida producida de la mezcla de aminas y el ácido dicarboxílico o ácidos empleados. La reacción entre el ácido dibásico o mezcla de ácidos y la poliamina o mezcla de poliaminas se lleva a cabo usualmente de 110°C hasta 250°C, preferentemente de 160°C a 210°C, pa
30. ra producir una correspondiente poliamida. Como propor-

ciones adecuadas para la reacción se pueden citar de 0,8 a 1,4 moles de polialquilen poliamina por mol de ácido dicarboxílico.

- La poliamida producida de este modo, con o sin
5. reacción previa o mezcla con uno o más reactivos químicos tales como, por ejemplo, formaldehído y ácido fórmico, di metilamina o su cloruro, amoniaco, alquilen dialuros, hi drosulfito sódico y óxidos de alquileno, se condensa con epícloridrina a temperatura aproximada de 45 a 100°C, pre
 10. ferentemente de 45 a 70°C, para formar un producto catiónico soluble en agua o bien se puede mezclar con una poliamina soluble en agua, por ejemplo bis(3-aminopropil)amina, exametilen diamina o bien N-bis(amino-propil)metilamina, antes de la reacción con la epícloridrina. Alternativa
 15. vamente, la poliamida puede reaccionar primeramente con la epícloridrina y luego con la poliamina. La proporción de epícloridrina puede llegar hasta 1,8 moles por cada grupo amino secundario y/o terciario que se encuentra pre
 20. sente en la poliamida y en la poliamina cuando ésta se utiliza. Algunos de los productos resultantes pueden pre sentar falta de estabilidad en solución acuosa y se tra tan posteriormente con un agente cuaternizante que convierte la totalidad o parte de los grupos amino terciarios resultantes de la reacción de la epícloridrina con
 25. los grupos amino secundarios presentes en la molécula de la poliamida en grupos amonio cuaternarios. Preferentemente del 25% al 75% de los grupos amino terciarios que resultan de la reacción con la epícloridrina se cuaternizan de esta manera. Los agentes cuaternizantes preferi
 30. bles son los ésteres bajos de alquilo o ácidos minerales

tales como los haluros y sulfatos, por ejemplo, dimetil sulfato, pero se pueden utilizar también otros agentes cuaternizantes especialmente los que contienen un núcleo aromático, tales como cloruro de bencilo y metil paratoluen sulfanato, los cuales se pueden utilizar también.

En la práctica de esta invención el cuero se puede empapar de una solución acuosa productos de condensación catiónica tal como se ha descrito anteriormente hasta la saturación, siguiendo lo cual se efectúa el tinte, pudiéndose almacenar de manera alternativa el cuero tratado bien como cuero húmedo o como cuero seco que espera un tinte subsiguiente. La cantidad máxima de resina que preferentemente se puede utilizar en la práctica de esta invención es el 5% en peso en base a producto seco (calculado por el peso del cuero seco) consiguiéndose, el óptimo efecto con, aproximadamente, 2% en peso en base a producto seco.

Después del tratamiento con el producto de condensación catiónico, el cuero se puede teñir de manera convencional con un baño único de tinte mediante un tinte aniónico, el cual puede ser un tinte ácido, un tinte directo, un tinte reactivo, un tinte mordiente o un tinte de sulfuro solubilizado.

El cuero empleado en el proceso de esta invención puede pertenecer a cualquiera de los dos tipos principales de cuero teñido, es decir, cuero teñido mediante vegetales y cuero teñido al cromo. Algunos de estos cueros tienen características aniónicas, tales como los cueros curtidos con vegetales y los cueros curtidos al semicromo, mientras que otros son catiónicos, especialmente

el cuero a todo cromo. Se apreciará que mientras que el proceso de teñido de esta invención da resultados particularmente buenos con los cueros aniónicos, especialmente cuero semicromo, es también de valor significativo con

5. los cueros catiónicos, puesto que el proceso de teñido ha ce posible conseguir una mejora en la uniformidad de teñido con dichos cueros.

Se apreciará que por medio del tratamiento mediante un producto de condensación catiónico de acuerdo

10. con esta invención es posible, mediante la aplicación de un solo tinte aniónico, no solamente conseguir tonos más profundos con cantidades reducidas de los tintes aniónicos corrientemente en uso, sino también conseguir tonos aceptables con tintes aniónicos que anteriormente no se

15. podían utilizar incluso con las técnicas "sandwich", a causa de los resultados de coloración pobres que se obte nían. Así pues, la invención hace posible el extender la gama de tintes aniónicos que se pueden utilizar en el teñido de cueros.

20. Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención. En estos ejemplos todos los porcentajes se basan en peso de cuero seco si no se indica lo con trario.

Las pruebas utilizadas para determinar o eva-

25. luar los cueros teñidos en cuanto a su estabilidad y lim pieza en seco (mediante percloro etileno), estabilidad al cepillado en seco y resistencia a la perspiración fue ron los métodos oficiales recomendados en 1965 por la So ciedad Inglesa de Químicos del Cuero.

30. Las pruebas para luminancia superficial se lle

varon a cabo en el lado liso o mate (colorímetro con valor Y) utilizando un fotómetro de reflectancia Zeiss Elrepho ajustado para medir muestras oscuras. Se utilizó el filtro 10 que representa el valor Y de la escala C.I.E. ericromático en una escala ampliada en la que la escala real de 0-20,57 se transformó en 0-100.

Las pruebas de medición de densidad de color se llevaron a cabo en el lado mate utilizando un Gardner Digital Color Difference Meter XL10. Se utilizó la escala L en el instrumento calibrado.

Ejemplo 1

Se formó una amino poliamida añadiendo 219,3 partes de ácido adípico lentamente, con agitación, a 151,3 partes de dietilen triamina en un matraz dotado de agitador y condensador para recoger el agua destilada. La mezcla de reacción se agitó y se calentó a 170-180°C en atmósfera de nitrógeno hasta que la formación de la amida fue completa, cuando se hubo destilado un total aproximadamente de 54 partes de agua en un período de unos 200 minutos. Después del enfriamiento al aire aproximadamente hasta 140°C, se añadió agua caliente con agitación proporcionando una solución de 50% de sólidos de resina de poliamida con una viscosidad intrínseca de 0,14 medida utilizando una solución al 2% en $N NH_4Cl$. A 100 partes de una solución de sólidos al 50% de resina de poliamida se añadieron 27,7 partes de ácido fórmico seguido de 21,0 partes de formaldehído y la mezcla resultante se hizo reaccionar a temperaturas entre 70°C y 80°C, aproximadamente durante 60 minutos. Se añadieron entonces 90 partes de agua y el pH se ajustó a 8,4 después de

lo cual se añadieron 23,9 partes de epicloridrina. La mezcla de reacción resultante se calentó a 60°C hasta conseguir una viscosidad Gardner-Holdt L-M, cuando la reacción se interrumpió y se añadió ácido sulfúrico para reducir el pH al valor 4,5. Se añadió entonces suficiente agua para ajustar el contenido de sólidos de la resina poliamida-epicloridrina formada de esta manera hasta aproximadamente 35%.

Se humedeció cuero de oveja suave al semicromo en un tambor Otto Specht (tambor utilizado convencionalmente en la técnica de curtidos para producir una fuerte agitación y que tiene medios para retirada de muestras para control de pH y temperatura) conteniendo 80% de agua y 0,2% de un agente humectante no iónico a 50°C durante 40 minutos. El cuero se escurrió a continuación y se aclaró con agua.

El cuero húmedo se reflató en un agitador comercial de pinturas conocido como Red Devil Paint Conditioner Model nº 5100 (desarrollo de la Red Devil Paint Shaker descrito en la Patente U.S.A. nº 2.109.233) con 800% de agua a temperatura ambiente y ajustado a un pH de 6,3 por añadidura de amoníaco. Después de la agitación durante 20 minutos se comprobó el pH y se reajustó al valor 6,3 añadiendo amoníaco. El 2% de la resina poliamida-epicloridrina producida del modo antes descrito se añadió en forma de una solución acuosa diluida (x10). El cuero se agitó durante otros 10 minutos, el pH aumentó hasta 8,0 mediante amoníaco y el cuero se agitó entonces durante otros 20 minutos, después de lo cual se escurrió. El cuero tratado se almacenó durante una noche en condicio-

nes húmedas.

El cuero tratado de esta manera se aclaró en recipiente Kilner y se reflató con 800% de agua a 60°C, ajustando el pH a valores 7,5-8,0 con amoníaco y 10% de tinte C.I. Acid Blue 172 disuelto en agua. Se continuó la agitación durante 40 minutos y el baño de teñido se agotó lentamente añadiendo ácido fórmico (5% de dilución al 85% (x10)) durante 20 minutos.

El cuero teñido del modo antedicho se sometió a un proceso convencional de impregnación grasa en el que el 5% de un producto de impregnación comercialmente disponible, vendido por la firma Lankro Chemicals Limited en Inglaterra bajo la marca comercial SYNTHAPOL SCT, se añadió al baño de tinte agotado y se continuó la agitación durante 40 minutos después de los cuales el pH se redujo a 3,3-3,7 mediante ácido fórmico. Se continuó la agitación durante otros 20 minutos, después de lo cual se escurrió el cuero, se lavó dos veces a 60°C, se mantuvo húmedo durante una noche y después se secó mediante barras ("toggle").

Una pieza de control de cuero se humedeció, se aclaró y luego se tiñió y sometió a impregnación grasa del modo descrito anteriormente, excepto por el tratamiento de resina amino poliamida-epicloridrina.

El cuero tratado con resina poliamida-epicloridrina suministró en la tintura un tono mucho más profundo que la pieza de control.

La luminancia superficial del cuero suave, valor Y, medido utilizando el fotómetro de reflectancia Zeiss El repro fue la siguiente:

Cuero de Control

11.48

Cuero tratado con resinas

9.68

También se presentó un mejor agotamiento del baño de tintura con estabilidad al cepillado en seco y

5. resistencia a la perspiración igual a la pieza o elemento de control a pesar de la toma creciente del tinte.

Ejemplo 2

Una solución al 50% de sólidos de una resina de poliamida se preparó del modo descrito en el ejemplo 1.

10. Se preparó un derivado de la epícloridrina de la resina de poliamida añadiendo a 100 partes de la solución de poliamida al 50%, 200 partes de agua y ajustando el pH a 9,0 con ácido sulfúrico. Se añadieron 25,6 partes de epícloridrina y la temperatura se mantuvo a 63-65°C hasta
15. que la reacción fue completa y mostró una viscosidad Gardner Holdt de valor D. La reacción se detuvo y se añadieron 5,3 partes de ácido fórmico. Se ajustó el pH a 2,5-3 con ácido sulfúrico cuando el contenido de sólidos de la resina de poliamida-epícloridrina formada era aproximada
20. mente 26%.

- Se humedeció cuero suave de oveja seco E.I. al semicromo tal como se describe en el ejemplo 1 y luego se trató con 2% de resina poliamida-epícloridrina producida del modo anteriormente dicho, habiéndose añadido la
25. resina en forma de una solución acuosa diluida por el método descrito en el ejemplo 1.

- El cuero tratado se teñió a continuación con C.I. Acid Blue 172 tal como se describió en el ejemplo 1. Este cuero teñido se sometió a impregnación grasa a con-
30. tinuación, tal como en el ejemplo 1 y se comparó con una

pieza del mismo cuero que no había sido tratada con resinas antes del tinte.

El cuero tratado con poliamida-epicloridrina proporcionó un tinte mucho más oscuro que el control, según muestran los siguientes resultados:

TABLA

Luminancia superficial promedio (valores Y Elrepho) en dos tipos de cuero al semicromo:

	<u>Cuero de control</u>	<u>Cuero tratado con resinas</u>
10.	15.3	7.9
	13.4	10.1

El cuero tratado mostró estabilidad al cepillado en seco satisfactoria, estabilidad al lavado en seco y resistencia a la perspiración, en comparación con el de control, a pesar de la mayor absorción de tinte.

Ejemplo 3

Se preparó una solución al 50% de sólidos de una resina de poliamida tal como en el ejemplo 1. Se preparó un derivado de epicloridrina de esta poliamida añadiendo 150 partes de agua a 50 partes de la solución de sólidos y añadiendo luego 13,7 partes de epicloridrina.

La mezcla de reacción se calentó a 70°C con agitación en un condensador de reflujo hasta que la viscosidad Gardner-Holdt alcanzó un valor D. Se añadió suficiente agua para proporcionar un contenido de sólidos aproximadamente de 10%. A continuación se añadió ácido sulfúrico para ajustar el pH de la solución al valor aproximadamente 5.

Se humedeció cuero de oveja al semicromo E.I. tal como se describió en el ejemplo 1. El cuero húmedo se

devolvió al tambor Otto Specht en vez de colocarlo en un acondicionador Red Devil como en el ejemplo 1. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 excepto en que la resina poliamida-epicloridrina según se ha descrito anteriormente reemplazó la resina utilizada en el ejemplo 1.

5.

El cuero se tiñó a continuación con 5% de Brilliant Acid Blue G disuelto (C.I. Acid Blue 90) y el baño de tinte se agotó lentamente añadiendo 2 1/2% de ácido fórmico diluido al 85% (x10).

10. El cuero teñido resultante se sometió a continuación a un proceso de impregnación grasa convencional tal como se describe en el ejemplo 1, después de lo cual el cuero teñido se dejó descansar en estado húmedo durante una noche entera y luego se secó.

15. El cuero teñido conseguido del modo antedicho tenía un tono azul mucho más intenso y una estabilidad al lavado en seco más elevada en comparación con las muestras de control, a la vez que tenía una estabilidad general mejor de lo que se suponía para la intensidad de azul que se había conseguido.

20.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, con cada uno de los tintes siguientes:

Benzo leather Fast Black VE (C.I. Direct Black 149)

Procilan Brown B (C.I. Reactive Brown 12)

25. Daramene Blue 2D (C.I. Acid Blue 172)

Derma Brown 1174 (C.I. Acid Brown 358)

Nuevamente, se consiguieron tonos más intensos en los cueros tratados con resinas poliamida-epicloridrina que con los cueros de control, mientras que las propiedades de estabilidad de los cueros secos tratados me-

30.

diente resinas eran parecidas a los cueros teñidos tratados sin resinas según el ejemplo 3.

TABLA

Valores de la luminancia superficial del lado mate (colorímetro con valor Y) determinado en un fotómetro de reflectancia Zeiss Elrepho.

	<u>Controles no tratados</u>	<u>Cuero tratado con resinas</u>	
	C.I. Acid Blue 90	33.66	19.04
10.	C.I. Direct Black 149	32.86	14.88
	C.I. Reactive Brown 12	32.16	13.48
	C.I. Acid Blue 172	15.43	7.77
	C.I. Acid Brown 358	45.54	22.71

15. Ejemplo 4

Se preparó una resina epicloridrina poliamida del modo descrito en el ejemplo 2.

Se humedeció cuero de oveja mate al semicromo E.I. al igual que en ejemplo 1. Se trató una muestra de este cuero con la resina antedicha del modo descrito en el ejemplo 1. Este cuero tratado mediante resinas se reflató con 800% de agua a 60°C y se ajustó el pH de 6,5 a 7,0. El cuero se hizo girar en un recipiente Kilner en un agitador rotativo durante 20 minutos se comprobó el pH y se ajustó en caso necesario. Se añadió una cantidad de 10% de Acid Blue 172 C.I. manteniendo la temperatura a 60°C y haciendo girar el receptáculo durante 40 minutos. A continuación se añadió ácido fórmico (5% de dilución al 85% (x10)) lentamente para agotar el baño. Este cuero teñido se impregnó en sustancias grasas según se describe en el ejemplo 1.

Otra muestra del cuero semicromo humedecido E.I. se tiñió por la siguiente técnica "sandwich". Esta muestra se replotó tal como se indica anteriormente. Se añadió una cantidad de 5% Acid Blue 172 C.I. manteniendo la temperatura a 60°C y se hizo girar el receptáculo durante 40 minutos. Se añadió ácido fórmico lentamente para agotar el baño. Se añadió otra cantidad de 5% Acid Blue 172 C.I. manteniendo la temperatura a 60°C y el recipiente se hizo girar durante 20 minutos. Se añadió nuevamente ácido fórmico para agotar el baño. Este cuero teñido se impregnó del modo descrito en el ejemplo 1.

Se tiñieron otras muestras del cuero semicromo humedecido E.I. por una técnica sandwich con un tratamiento intermedio mediante auxiliares catiónicos individuales. Este cuero se replotó tal como se indica anteriormente y se añadió 5% Acid Blue 172 C.I., elevando la temperatura a 60°C y se hizo girar durante 40 minutos. Se añadió lentamente ácido fórmico (2½%) para agotar el baño. El cuero se aclaró y replotó en 800% de agua a 45°C conteniendo 3% de Parvol ASP (se utilizó de manera alternativa 5% Matexil FC-PN).

Los cueros se hicieron girar durante 40 minutos y luego se lavaron a 60°C. Dichos cueros se replotaron en 800% de agua a 60°C y se añadió 5% Acid Blue 172 C.I.. Los cueros se hicieron girar durante 20 minutos y se añadió lentamente 2½% de ácido fórmico para agotar el baño. Los cueros teñidos se aclararon y luego se impregnaron al igual que en el ejemplo 1.

Una quinta muestra del cuero semicromo humedecido E.I. se tiñió directamente por la añadidura de 10%

Acid Blue 172 C.I. en una sola aplicación seguida por agotamiento del baño utilizando 5% de ácido fórmico. El cuero teñido se impregnó tal como en el ejemplo 1.

La comparación de los cueros teñidos con las cuatro técnicas mostró que la aplicación de preteñido de la resina poliamida epícloridrina había resaltado grandemente el color del cuero en comparación con la muestra de control y las tinturas efectuadas por las técnicas sandwich.

10. Las mediciones de densidad de color según el medidor de diferencia de color digital Gardner XL10 se indican a continuación:

	<u>Valor de lectura de la luz</u>
15. Muestra de control-no hay tratamiento de resinas, añadidura de un solo tinte.	19.6
Sandwich I-sin tratamiento de resinas, dos añadiduras de tinte separadas.	16.4
20. Sandwich II-dos añadiduras se paradas de colorante con aplicación intermedia de Parvol ASP.	18.8
Cuero pretratado con la resina del ejemplo 2, añadidura única de tinte.	14.0

El proceso sandwich II en el que 5% Matexil FC-PN reemplazó al Parvol ASP proporcionó un tinte que por apreciación visual era sustancialmente el mismo.

Ejemplo 5

Se humedeció una muestra de cuero semicromo y se trató con la resina poliamida epícloridrina preparada en el ejemplo 2. Parte de este cuero tratado con resinas se tiñó utilizando una adición de 4% de la mezcla si-

guiente de tintes: 2 partes de Base Black TN (Francolor), 1,5 partes Leather Black 13875 (Sandoz) y 0,5 partes Derma Carbon BF (Sandoz). El cuero restante tratado con resinas se tiñó utilizando un 2% de añadidura de esta misma mezcla de tintes. Estos tintes se compararon con un teñido de control con 4% de añadidura de tinte sobre cuero que no había sido pretratado mediante resinas.

Este experimento mostró que el teñido más oscuro se conseguía con la adición de 4% de tinte al cuero tratado mediante resinas. El cuero tratado mediante resinas teñido con 2% de añadidura de tinte era más oscuro que el cuero de control teñido con una adición de 4% de tinte.

Este experimento se repitió utilizando 10% Acid Blue 172 C.I. en el cuero de control y añadiduras de 5% y 10% de este tinte en dos piezas de cuero tratado mediante resinas. Nuevamente quedó demostrado que utilizando 5% de tinte en el cuero tratado mediante resinas daba como resultado un tono más oscuro que utilizando un tinte al 10% en el cuero no tratado.

Se llevó a cabo un experimento similar en una escala comercial utilizando la siguiente mezcla:

	<u>% en peso de cuero tra-</u> <u>tado con resinas</u>
SANDOL LEATHER GREEN 10897 (SANDOZ) -	0.125%
DERMA BROWN 2G (C.I. Acid Brown 276) -	1.125%
5. DARAMENE LEATHER BROWN 4DR (C.I. Acid Brown 172) -	1.000%
LEATHER BROWN HY (C.I. Acid Yellow 83) -	0.750%
LEATHER YELLOW S 200 (C.I. Acid Yellow 65) -	0.0025%
	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>
	3.0%
10.	<hr style="width: 10%; margin: 0 auto;"/>

Los cueros teñidos tratados mediante resinas, tenían una intensidad similar de tinte que los producidos en tinturas comerciales normales utilizando el doble de tinte en cueros no tratados.

Las mediciones de densidad de color utilizando un medidor de diferencia de color digital Gardner XL10, son las siguientes:

	<u>Valor lectura de la luz</u>
20. Mezcla de tintes al 3% en cuero tratado mediante resinas.	29.8
6% de mezcla de tintes en cuero no tratado.	27.8

25. Ejemplo 6

Se preparó una resina de poliamida epicloridrina del modo descrito en el ejemplo 2. Se humedeció cuero mate de oveja al semicromo E.I. y se trató con esta resina tal como se describió en el ejemplo 2. Este cuero tratado con resinas se "tostó", es decir, se secó.

30.

Se tiñieron muestras de este cuero tratado con resinas y secó con una serie de tintes Sandoz de modo similar al que se utilizaría comercialmente, es decir, en un tambor con añadidura de tinte durante 40 minutos, se

5. acidificó, siguiendo otros 40 minutos de tratamiento en el tambor. Se utilizó cada uno de los siguientes tintes separadamente con una proporción de 4% en peso de cuero seco:

Sandol Green HF

10. Dermalight Blue G.L. (C.I. Acid Blue 127)
Milling Scarlet 2G 150% (C.I. Acid Red 97)
Leather Black 10655

Estos tintes se compararon con tintes de control en cueros tratados sin resinas y secos.

15. Todos los tintes en los cueros tratados mediante resinas mostraron intensificación de color cuando se compararon con los controles teñidos.

Ejemplo 7

- Se humedeció cuero de oveja mate, al semicromo
20. E.I. según el ejemplo 1. El cuero se lavó y reflotó con 800% de agua. No se ajustó el pH. Se añadió 2% de la resina preparada según se describe en el ejemplo 2 y el cuero y la solución se agitaron durante 15 minutos. El pH de la solución fue ajustado con amoníaco para un valor
25. justamente por encima de 7 y se continuó la agitación durante otros 15 minutos. El cuero se aclaró a continuación y se tiñió inmediatamente utilizando 5% de cada uno de los siguientes tintes, en experimentos separados.

C.I. Acid Black 19

30. C.I. Acid Brown 58

C.I. Mordant Brown 33

C.I. Direct Yellow 28

C.I. Direct Blue 74

Estos tintes son normalmente poco apropiados

5. para el teñido de cuero al semicromo, puesto que su utilización en condiciones normales comerciales lleva a una o más intensificaciones de color defectuosas, agotamiento defectuoso del baño de tinte, mala penetración y poca estabilidad al cepillado.

10. El tinte se añadió directamente sin ajustar el pH y el cuero se sometió a agitación a 50°C durante 20 minutos. Se añadió ácido fórmico para agotar el baño y el cuero se agitó durante 40 minutos. Luego se aclaró y sometió a impregnación.

15. Estos tintes se compararon con otros tintes de cuero no tratado en las mismas condiciones de tintura. Se apreció que se habían conseguido excelentes tinturas en los cueros tratados en resinas en comparación con los colores defectuosos y poca estabilidad al cepillado de
20. los cueros no tratados y teñidos.

Las mediciones de densidad de color utilizando un medidor de diferencia de color digital Gardner XL10 son las siguientes:

<u>Tinte</u>	<u>Valor de lectura de la luz</u>	
	<u>Cuero no tratado con resinas</u>	<u>Cuero tratado con resinas</u>
C.I. Acid Black 19	20.3	15.7
5. C.I. Acid Brown 58	28.8	19.2
C.I. Mordant Brown 33	34.7	31.7
C.I. Direct Yellow 28	46.7	44.5
C.I. Direct Blue 74	15.8	13.8

10. Ejemplo 8

Se llevó a cabo el siguiente experimento en un cuero de oveja curtido mediante vegetales que se había teñido antes al cromo con el equivalente de 3% de óxido de cromo. Normalmente es difícil alcanzar colores profundos

15. o intensos en este cuero.

Se humedecieron muestras de dicho cuero con 1000% de agua a 20°C en un tambor piloto a escala Otto-Specht. Se añadió entonces un 2% de la resina preparada como en ejemplo 2 y continuó la rotación durante 30 minutos. Se añadió amoníaco gradualmente hasta que después de unos 30 minutos el pH era 8,5. El cuero se aclaró y se tiñió utilizando la siguiente mezcla de tintura:

Coriacid Orange Brown RJ (C.I. Acid Brown 109) - 2.3%

Coriacid Fast Dark Brown JB - 6.6%

25. Se añadió la mitad del tinte deseado y el tambor se hizo girar durante 30 minutos durante los cuales se añadió el tinte restante y se sometió a la acción del tambor durante otros 10 minutos. Se añadió ácido fórmico para agotar el baño y el tambor se hizo girar durante 30 minutos. El cuero se lavó, se secó, se acondicionó y se

sometió a abrasión. El grado de teñido se comparó con el teñido de una muestra de cuero de control no sometida a tratamiento.

El cuero tratado mediante resinas se tiñó con una profundidad mucho mayor de color que la muestra de control. La penetración fue muy buena y el agotamiento del baño de tinte fue mejor que con la muestra de control.

Este experimento se repitió a escala comercial con cueros tratados mediante resinas, mostrando nuevamente grandes mejoras en las características de teñido.

A continuación se modificó el experimento por la añadidura en una sola vez de todo el tinte. Esto dió como resultado otra mejora adicional del tinte atribuible al tratamiento de resinas sobre el cuero.

Las mediciones de densidad de color según el medidor de diferencia de color Gardner Digital XL10 fueron las siguientes:

	<u>Valor de lectura de la luz</u>
20. Muestra de control (sin resina)	31.2
Cuero tratado en escala piloto con la resina del ejemplo 2, añadidura de tinte partida.	24.6
Cuero tratado a escala comercial con la resina del ejemplo 2, añadidura única del tinte.	18.4

25. Ejemplo 9

El cuero utilizado en este experimento fue cuero curtido al cromo que se había recurtido con "syntans" (agentes de curtido orgánicos sintéticos). El tratamiento y tinte se llevó a cabo en un tambor Otto-Specht del

modo detallado en el ejemplo 8. El cuero tratado mediante resinas se tiñió con:

Derma Brown D2GL (C.I. Acid Brown 311)
- 7.9%

5. Derma Dark Brown EGB 170 (C.I. Acid Brown 58) - 3.25%

añadiendo el tinte de una sola vez. Se añadió gradualmente ácido fórmico para agotar el baño de tinte. El cuero se aclaró y se secó. Este cuero seco se comparó con el teñido conseguido utilizando el doble de tinte en un cuero

10. curtido de manera similar que no había sido tratado mediante resinas.

La intensidad de tinte con la utilización del 11% de los tintes mencionados en el cuero tratado mediante resinas era aproximadamente igual a la intensidad de tinte utilizando 22% de los tintes mencionados en un cuero que no había sido tratado mediante resinas. La penetración y regularidad en el cuero tratado mediante resinas fueron buenas.

Ejemplo 10

20. Se humedecieron fragmentos de cueros de oveja del lado del grano tratados al semicromo y a continuación se trataron con resinas según se describe en el ejemplo 8. Se añadió 4% Coriacid Black B (C.I. Acid Black 94) y se trató en el tambor durante 20 minutos. Se llevó a cabo

25. la impregnación. Se añadió ácido fórmico gradualmente para proporcionar un pH final de 3,5. El cuero se agitó, escurrió, lavó y secó.

El lado del grano de este cuero era mucho más oscuro que una muestra teñida de control sobre cuero no

30. tratado y producido en una fabricación normal industrial.

Ejemplo 11

Un cuero de oveja en grano que había sido curtido parcialmente en cromo y parcialmente en productos vegetales se humedeció y se trató mediante resinas tal como en el ejemplo 8. Se impregnó y tiñió utilizando 4% de Coriacid Black B. Después de agitación durante 20 minutos se añadió ácido fórmico gradualmente. El cuero se lavó y secó.

El cuero resultante de esta operación de teñido era más oscuro que el cuero teñido de producción normal que no había sido tratado mediante resinas.

Ejemplo 12

Se preparó una resina poliamida epicloridrina tal como se describe en el ejemplo 2. Se humedecieron muestras de cuero de piel de cerdo a todo cromo y se trataron con 2% de estas resinas según se describe en el ejemplo 8. Este cuero tratado mediante resinas se tiñió juntamente con cuero no tratado similar en un solo baño de tinte, utilizando tintes directos, tintes ácidos y tintes premetalizados en experimentos separados. Los resultados confirmaron que el tratamiento del cuero a todo cromo por esta resina poliamida epicloridrina dió como resultado una mejor intensidad de tintura en comparación con las tinturas de muestras de control no tratadas.

Ejemplo 13

Se preparó una muestra de resina de poliamida en solución al 50% de sólidos del modo descrito en el ejemplo 1. Se preparó un derivado de la resina de poliamida epicloridrina añadiendo a 100 partes de la solución de poliamida al 50%, 350 partes de agua y 7,22 partes de

epicloridrina. La temperatura se mantuvo a 60-62°C. Con una viscosidad de G hasta H se añadieron 8 partes de ácido sulfúrico y aproximadamente 108 partes de agua para proporcionar una solución con un pH de 2,4 hasta 2,6 y

5. un contenido total de sólidos aproximadamente de 10%.

Se humedecieron muestras de cuero semicromo E.I. mediante agua a 50°C conteniendo 0,1% de agente humectante no iónico en un Red Devil Paint Conditioner. La resina preparada en este ejemplo se añadió en un 2% al líquido frío y se agitó con una mezcla del cuero humedecido en el Red Devil Paint Conditioner. Se añadió amoníaco diluido para aumentar el pH hasta el valor 7. Este cuero y una mezcla de cuero no tratado con resinas se tiñieron en agua a 50-55°C utilizando 5% C.I. Acid Blue 172. Después de 20 minutos de agitación en un agitador rotativo se añadió ácido fórmico para agotar el baño con un pH de 3,5-4. Los cueros se impregnaron, lavaron y secaron.

El cuero tratado mediante resinas tenía una mayor intensidad superficial de tinte que el cuero que no había sido tratado con la resina.

Ejemplo 14

Se preparó una resina metilada de poliamida tal como se describe en el ejemplo 1. Se añadieron 90 partes de agua, se ajustó el pH al valor 8,4 y se añadieron a continuación 5,32 partes de epicloridrina. Se dejó continuar la reacción tal como en el ejemplo 1 y se detuvo por la añadidura de ácido sulfúrico hasta un pH de 4,2. Entonces se añadió suficiente agua para ajustar el contenido de sólidos hasta un valor aproximado de 12,5%.

Esta resina se utilizó entonces para tratar cuero al semicromo E.I. tal como en el ejemplo 13. Nuevamente la intensidad de tinte superficial del cuero tratado mediante resinas era mucho mayor que la muestra 5. de control.

Los siguientes ejemplos 15 a 23 describen la preparación de varias resinas que se pueden utilizar en el proceso de teñido de esta invención.

Ejemplo 15

10. Se preparó una poliamida haciendo reaccionar 35,0 gramos de dietilen triamina con 45 gramos de ácido succínico en 13 mls de agua. La mezcla se calentó a 160°C. El agua se separó por ebullición hasta que la solución viscosa y caliente podía dar lugar a una resina dura después del enfriamiento. Se disolvieron 10 gramos de esta resina sólida en 70 mls de agua y se calentó a 40°C. Se añadieron gota a gota 5,0 mls de epicloridrina. Después de esta adición la temperatura se elevó a 60-80°C y se mantuvo hasta que la mezcla de reacción hubo alcanzado
15. una viscosidad de valor B, diluyéndose con 90 mls de agua y se añadió ácido sulfúrico al 50% para ajustar el pH. Después del enfriamiento se ajustaron los sólidos y el pH a los valores 10,2% y 3,9 respectivamente. La resina poliamida epicloridrina se utilizó tal como se describe
20. en el ejemplo 24.
- 25.

Ejemplo 16

- Se preparó una resina poliamida haciendo reaccionar 16,7 gramos de dietilentriamina con 50 gramos de ácido acelaico en 13 mls de agua. La reacción se completó a 160°C. Se separó el agua por destilación hasta que
- 30.

- la sustancia viscosa dió lugar a una resina sólida al enfriamiento. Se disolvieron 14 gramos de esta amida sólida en una mezcla alcohol isopropílico/agua y se trató con 6,4 mls de epicloridrina. La mezcla se hizo reaccionar a
5. una temperatura de 60-70°C hasta obtener una viscosidad Gardner de valor F. La resina se diluyó a continuación con 130 mls de agua y se ajustó a un pH 4,7 utilizando ácido sulfúrico al 50%. Entonces se quitó el alcohol isopropílico a baja presión reducida y se añadió agua a la
10. resina para proporcionar una solución de un contenido final de sólidos de 9,2%. Esta resina se utilizó tal como se describe en el ejemplo 24.

Ejemplo 17

- Se hicieron reaccionar 25,0 gramos de dietilentríammina con 50,6 gramos de ácido sebácico en 13 mls de agua a 170°C. Se disolvieron 15 gramos de esta poliamida sólida en 39 mls de isopropil alcohol a 50°C y se diluyó con 66 mls de agua. Se hicieron reaccionar 6,5 mls de epicloridrina con la poliamida a 65°C hasta que la viscosidad Gardner de la solución alcanzó un valor B. La solución reaccionada se diluyó con 170 mls de agua y se ajustó el pH a 4,6 utilizando ácido sulfúrico al 50%. Se separó por destilación el isopropil alcohol. El contenido final de sólidos en solución fue de 8%. Esta resina se
20. utilizó tal como se describe en el ejemplo 24.
- 25.

Ejemplo 18

- Se hicieron reaccionar 30 gramos de dietilentríammina y 30 mls de agua con 39 gramos de ácido itacónico a 175°C. Se hicieron reaccionar 15 gramos de esta poliamida sólida en 85 mls de agua con 5,9 mls de epiclori
- 30.

drina a 70-74°C hasta alcanzar una viscosidad Gardner de valor A. La solución reaccionada se diluyó con 106 mls de agua y el pH se ajustó a 3,6 utilizando ácido sulfúrico al 50%. El contenido final de sólidos total fue de 11,8%.

5. Esta resina se utilizó según se describe en el ejemplo 24.

Ejemplo 19

- Se hicieron reaccionar 35 gramos de trietilen tetramina y 12 mls de agua con 35 gramos de ácido adípico a 170°C, durante 2 horas. La sustancia resultante se diluyó con 66 mls de agua. A una solución de 30 gramos de esta solución de sólidos al 59% de la poliamida en 100 mls de agua adicional se añadieron 15,5 mls de epiclo ridrina y se reaccionó a 70°C hasta alcanzar una viscosi
10. dad Gardner de valor D hasta E. La mezcla se diluyó con 213 mls de agua y se acidificó a un pH 3,6 con ácido sul
15. fúrico al 50%. El contenido final total de sólidos fue de 7,4%. Esta resina se utilizó tal como se describe en el ejemplo 24.

20. Ejemplo 20

- A una mezcla de 35 gramos de metil bis (3-ami nopropil) amina y 12 mls de agua se añadieron 33,6 gra mos de ácido adípico y la mezcla se hizo reaccionar a 170°C durante 4 horas. El producto resultante se diluyó
25. con 60 mls de agua caliente. Se diluyeron adicionalmente 30 gramos de esta solución al 55% de sólidos de la amina con 84 mls de agua y se reaccionó con 6,1 mls de epiclo ridrina a 50°C hasta una viscosidad Gardner de valor H. La solución de la resina poliamida epiclo ridrina se dilu
30. yó con 130 mls de agua. Esta resina con 9,6% de sólidos,

se utilizó según se describe en el ejemplo 24.

Ejemplo 21

Se preparó una resina poliamida haciendo reaccionar 41,1 gramos de dietilen triamina con 55,5 gramos de ácido adípico en presencia de 3,4 gramos de la dihidracida del ácido adípico. La temperatura de reacción se encontró entre 150° y 190°C. El agua se separó por destilación uniforme. La mezcla final se diluyó con una cantidad igual de agua hasta un rendimiento de 50% de solución acuosa de la poliamida.

Se añadieron a 27,7 gramos de esta solución al 50% de la poliamida, 5,4 gramos de metil bis (3-aminopropil) amina, 60 gramos de agua y 17,3 mls de epicloridrina añadida gota a gota a 30°C y la mezcla se dejó reaccionar a 55-65°C. Después de 3 horas y media a una viscosidad Gardner de valor A, se añadieron 46 gramos de agua y la reacción continuó a 80°C durante 30 minutos cuando esta solución al 25% tenía una viscosidad de valor D. Entonces se añadieron 238 gramos de agua y 1,4 mls de ácido clorhídrico concentrado para conseguir una solución final de resina de 8,8% de sólidos y un pH de 4-5. Esta resina se utilizó tal como se describe en el ejemplo 24.

Ejemplo 22

Una solución al 50% de resina de poliamida se preparó haciendo reaccionar 41,1 gramos de dietilentríamina, 55,5 gramos de ácido adípico 10,6 gramos de caprolactama E y 3,4 gramos de la hidracida del ácido adípico bajo las condiciones descritas en el ejemplo 21.

Se añadieron a una mezcla de 37,8 gramos de esta solución al 50% de poliamida 3,4 gramos de metil bis

(3-aminopropil) amina, 100 gramos de agua y 14,6 mls de epicloridrina, gota a gota. La mezcla se hizo reaccionar a 55-75°C. Con una viscosidad de la solución de valor D, se añadieron 236 gramos de agua y 1,4 mls de ácido clorhídrico concentrado para proporcionar una solución al 9,6% de la resina poliamida epicloridrina. La solución tuvo un pH de 4-5. Esta resina se utilizó tal como se describe en el ejemplo 24.

Ejemplo 23

10. Una resina sólida amino poliamida se preparó diluyendo 40,1 gramos de dietilentriamina con 15 mls de agua y reaccionando con 54,8 gramos de ácido adípico bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1.

15. Una solución de un agente degradante se preparó mezclando 38 mls de agua helada con 26,8 mls de solución al 25% peso/volumen de dimetil amina y añadiendo 14,6 mls de ácido clorhídrico al 32%. La temperatura se mantuvo por debajo de 25°C. Se añadieron además 26,8 mls de solución al 25% peso/volumen de dimetilamina seguido de la añadidura lenta de 34,3 mls de epicloridrina. La reacción se dejó completar a 32°C cuando se obtuvo una solución transparente, que contenía 42,3% del agente degradante.

25. El producto final se consiguió haciendo reaccionar 25 gramos de la poliamida disuelta en 54 mls de agua con 16,5 gramos del agente degradante. La reacción se dejó completar a 55°C. Se añadió entonces una cantidad igual de agua, 105 mls para conseguir una solución que fluía libremente, compuesta de 22,7% de sólidos y un pH de 8,8. Esta resina se utilizó tal como se describe

en el ejemplo 24.

Ejemplo 24

Las resinas de epicloridrina poliamida preparadas como en los ejemplos 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 5. 23 se utilizaron separadamente para tratar muestras individuales de cuero al semicromo E.I., del modo descrito en el ejemplo 13. Estas muestras de cuero tratado se secaron a continuación juntamente con otras muestras de cuero no tratado tal como se describe en el ejemplo 13 10. excepto por el hecho de que la agitación con el tinte en un agitador rotativo se prolongó durante una hora.

Las muestras de cuero tratado individualmente con las resinas poliamida epicloridrina descritas en los ejemplos 15-23 inclusive se tiñieron más intensamente 15. consiguiendo tonos más brillantes y más intensos que las muestras de control no sometidas a tratamiento.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

20. N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

1.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidors, caracterizado por comprender una primera fase 25. de tratamiento del cuero curtido con un producto de condensación catiónico derivado de la reacción de la epicloridrina con una poliamida o bien una mezcla de poliamida/poliamina y a continuación otra fase de tintura del cuero con una sola aplicación de uno o más tintes aniónicos, 30. con lo que el cuero queda teñido a un tono más profundo

que el que se conseguiría en la ausencia de tratamiento con el producto de condensación catiónico.

2.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según la reivindicación 1, caracterizado por-
5. que el producto catiónico de condensación es preparado por la reacción de la epícloridrina con una poliamida soluble en agua formada por condensación de un ácido carboxílico dibásico alifático que contiene de tres a diez átomos de carbono o bien con un ácido dibásico aromático
10. o ácido dibásico heterocíclico con una poliamina o bien haciendo reaccionar la epícloridrina con una mezcla de una poliamida soluble en agua y una poliamina soluble en agua.

3.- Un procedimiento para el teñido de cueros
15. curtidos, según la reivindicación 2, caracterizado porque el producto de condensación catiónica es preparado reaccionando con la epícloridrina una poliamida soluble en agua formada condensando por lo menos uno de dichos ácidos con una poliamina polialquileno que contiene de
20. dos a ocho grupos de alquileno.

4.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según la reivindicación 3, caracterizado porque la poliamina polialquileno es la dietilentriamina.

5.- Un procedimiento para el teñido de cueros
25. curtidos, según la reivindicación 2, 3 ó 4, caracterizado porque el ácido carboxílico dibásico alifático contiene de cuatro a ocho átomos de carbono por molécula.

6.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según la reivindicación 5, caracterizado por-
30. que el ácido es ácido adípico.

7.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuero es tratado con un producto de condensación catiónica en una proporción hasta de 5% en peso en base al peso de cuero seco.

8.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuero curtido es cuero curtido mediante productos vegetales o cuero curtido al semicromo.

9.- Un procedimiento para el teñido de cueros curtidos, según la reivindicación 8, caracterizado porque el cuero curtido al semicromo es cuero semicromo E.I.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

10.- "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TEÑIDO DE CUEROS CURTIDOS".

Consta la presente memoria de treinta y cinco hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 26 NOV. 1975

P.A. de HERCULES POWDER COMPANY LIMITED,

ALFONSO DURAN

P. P.


Fdo.: Luls Durán Benejam

JR/mc.