

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	453307	13	A1
		12	FECHA DE PRESENTACION	13-11-76		

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.045

HOE 75/P 293

10	11	12
13	14	15
P 25 51 915.7	19-11-75	Rep. Fed. Al.

16	17	18
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	

19
TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA EL ENGRASADO DE CUEROS, PIELS Y MATERIALES FIBROSOS"

20
SOLICITANTE (S)
HOSCHT AKTIENGESELLSCHAFT

21
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana

22
INVENTOR (ES)
Dr. Kurt Rosenbusch

23
TITULAR (ES)

24
ALPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

5 Por la acción de agentes engrasadores se confiere a los materiales puestos en contacto con ellos la necesaria blandura, atractividad y resistencia a la tracción, sin dar lugar a fenómenos de amarilleamiento. Tales sustancias auxiliares para la transmisión de las cantidades de grasas imprescindibles para el substrato correspondiente, pueden ser utilizados como emulsión (masa engrasante), en forma semisólida (pasta) o como grasa sólida en forma fundida (secado en estufa). La elección del agente engrasador, el tipo de la grasa y las cantidades de grasa tienen que ser adaptadas al substrato utilizado en cada caso.

10 Para el engrasado de cueros, pieles y materiales fibrosos se utilizan en la práctica hasta ahora principalmente agentes engrasadores naturales y sus productos de sulfonación.

15 De preferencia entran en consideración en este caso agentes engrasadores animales, sulfonados y no sulfonados, tales como por ejemplo, aceites de pescado, aceites de pezúña, aceites de huesos, grasa de cerdo, etc.

20 No obstante también grasas vegetales, sulfonadas y no sulfonadas, desempeñan un gran papel como agente engrasadores, tal como por ejemplo, aceites de ricino sulfonados y no sulfonados (aceites de rojo turco), aceites de pepitas de palma, aceites de semilla de algodón, aceites de soja, aceite de linaza, etc.

25

En el caso de todas las sustancias grasas naturales utilizadas en este sector de trabajo, se trata de ésteres de ácidos grasos, cuyo componente alcohólico esterificado con el ácido graso es la mayoría de las veces glicerina, en algunos casos también alcoholes céreos (aceite de esperma) participan como componente alcohólico de estos ésteres.

No obstante, en la saponificación de grasas y en la oxidación de ceras, resultan ácidos grasos libres en grandes cantidades y al mismo tiempo precio barato. Sin embargo, estos ácidos grasos naturales libres se prestan sólo muy malamente para el engrasado de cueros, porque son demasiado poco estables frente a los electrolitos, y porque forman con las sales de cromo del cuero jabones de cromo que se separan por floculación en solución acuosa, se depositan sobre las canas exteriores del cuero, y por consiguiente ya no penetran en el interior del cuero.

Los cueros engrasados de este modo, con empleo de ácidos grasos libres, son aplanados y duros, y están exteriormente engrasados de modo excesivo, la mayoría de las veces también muy salpicados de manchas. Después de algún tiempo aparecen en la superficie del cuero así tratado eflorescencias blancas, que consisten en ácidos grasos libres, y que sólo se pueden eliminar de nuevo por un tratamiento posterior con cloroparafinas, o sólo se pueden evitar por un

1 empleo conjunto simultáneo de cloroparafinas en el engrasa
do.

Objeto de la presente invención es ahora un pro-
cedimiento para el engrasado de cueros, pieles y materiales
5 fibrosos, que se caracteriza porque se deja que formulacio-
nes líquidas de nitrilos de ácidos grasos, convenientemente
en presencia de sistemas emulsionantes conocidos, aniónicos
o no iónicos, actúen a temperaturas inferiores al punto de
ebullición, preferiblemente entre 30° y 65°C, así como a
10 presión normal, sobre el substrato, eventualmente teñido,
según el proceso de impregnación con agotamiento del baño.
después de lo cual se somete el substrato así tratado, de mo
do usual, a la acción de ácidos.

Para la realización del procedimiento reivindica-
15 do entran en consideración por lo general los nitrilos de
ácidos grasos saturados o no saturados, con radicales hidro
carbonados alifáticos de 5 a 30 átomos de carbono, o mez-
clas de tales ácidos grasos, en especial nitrilo de ácido
esteárico, nitrilo de ácido oleico o nitrilo de ácido sebá
20 cico. Pasan a utilizarse convenientemente en las cantida-
des típicas para cada substrato particular.

En el marco del procedimiento según la invención
se ha mostrado sorprendentemente que los nitrilos de ácidos
grasos, fácilmente asequibles y obtenibles a partir de los
25 ácidos grasos, no tienen los inconvenientes antes menciona-

1 dos de los ácidos grasos libres en los que se basan, y son
tan estables frente a los electrolitos que penetran profun-
damente en las capas interiores del cuero, engrasan hasta
5 una blandura excelente, y a pesar de ello son firmemente
fijados a las fibras del cuero.

Al contrario que los ácidos grasos libres, los
nitrilos de ácidos grasos se pueden transformar muy fácil-
mente, por adición de emulsionantes, a una forma emulsiona-
ble en agua de un modo estable, no haciéndose apreciable
10 la mala estabilidad frente a los electrolitos, conocida,
de los ácidos grasos. La estabilidad frente a los electro-
litos de los nitrilos de ácidos grasos se favorece por com-
binación con alcansulfatos o alcansulfonatos o sus sales
de metal alcalino o de amonio y alcoholfenoles oxietila-
15 dos. Las nuevas sustancias grasas confieren al cuero
efectos que de otro modo sólo pueden ser logrados con agen-
tes sintéticos engrasadores del cuero. Por consiguiente,
aprovechan la gran reserva de materia prima, hasta ahora
no utilizada, de los ácidos grasos naturales y sintéticos,
20 producidos en el desdoblamiento de grasas naturales o en
la oxidación catalítica de parafinas, que son por sí mismos
inadecuados como agentes engrasadores, y que después de
transformación en los correspondientes nitrilos pueden ser
utilizados para los fines mencionados. En particular, me-
25 diante la utilización de emulsiones de nitrilos de ácidos

1 grasos en calidad de agentes engrasadores se origina una
mejora de la penetración y de la fijación de la sustancia
grasa en las capas centrales del cuero en relación con en-
grasados comparativos efectuados con ácidos grasos conoci-
5 dos con igual longitud de cadena, de modo que se obtiene
según el invento un cuero especialmente blando (napa). Da-
do que mediante la utilización de nitrilos de ácidos grasos
se consigue también una reducción de la cantidad de grasa
("grasa extraíble") no fijada químicamente por la fibra del
10 cuero, en favor de la cantidad de grasa ("grasa no extraí-
ble") auténticamente fijada por vía química, el procedi-
miento según el invento permite tanto la fabricación de cu-
eros vulcanizables con valores de adherencia fuertemente me-
jorados entre cuero y caucho, como también la fabricación
15 de cueros acabados con ligazón claramente mejorada entre
capa de acabado y cuero.

Ejemplo 1

70 partes en peso de nitrilo de ácido esteárico, son agita-
dos durante 15 minutos con 15 partes en peso de la sal anó-
20 nica de un alcansulfato secundario, 5 partes en peso del
producto de reacción de 1 mol de nonilfenol con 4 moles de
óxido de etileno, y 10 partes en peso de agua a 30°C.

Después del enfriamiento de la carga, se forma un acei-
te líquido transparente, estable frente al almacenamiento,
que se puede diluir fácilmente en cualquier proporción con
25 agua fría o caliente para formar una emulsión lechosa, que

incluso en el curso de 8 horas de permanencia no se rompe. También en el caso de la adición de una solución al 5 por ciento en peso de ácido, de sal común, o de sulfato de cromo trivalente, la emulsión acuosa permanece estable y no se desdobra.

Como ejemplo de comparación con éste, se fundió ácido esteárico (p.f. 72°C) a 75°C, se mezcló con los dispersantes antes indicados y se emulsionó del modo correspondiente.

Al contrario del comportamiento del nitrilo, la solución 1 : 10 emulsionada caliente, obtenida con empleo de ácido esteárico, se crema en el espacio de 1 minuto, y la capa cremada solidifica al enfriar para formar una masa sólida blanca. Al añadir una solución al 3 por ciento en peso de un curtiente de sal de cromo trivalente, la dispersión de ácido esteárico así producida se separa inmediatamente por floculación.

Ejemplo 2

Cuero de ternera neutralizado, de un espesor plegado de 1,8 mm, fue teñido según los métodos conocidos con 1 % en peso de un colorante pardo uniformemente ácido (Acid Brown 100) y después se engrasaron en cada caso tramos de muestra de estas porciones teñidas de cuero, en baños separados, con 4 % en peso de agentes engrasadores de los dos

tipos mencionados en el ejemplo 1 (nitrilo de ácido esteárico y ácido esteárico libre). En este caso la magnitud del baño fue de 100 %, la temperatura del tratamiento de engrasado estuvo en el margen alrededor de 50°C, y la duración del engrase terminó en el espacio de 45 minutos. Después, el género así tratado fue acidificado de modo habitual con 0,6 % en peso de ácido fórmico (al 85 por ciento) y enjuagado.

La Tabla 1 que se encuentra en el apéndice trae una confrontación comparativa de los resultados experimentales conseguidos en ambos casos.

Ejemplo 3

Un cuero aterciopelado de cabritilla comercial habitual, curtido al cromo, secado de modo intermedio, fue tratado con 1000 % en peso de agua durante 2 horas a 50°C y teñido con 8 por ciento en peso de un colorante negro sustantivo (Direct Black 19 - Colour Index nº 35.255) durante 30 minutos a 60°C (no acidificado). A continuación, en cada caso una muestra de estas porciones teñidas de cuero fue engrasada posteriormente en baños separados, con una magnitud del baño de impregnación de 800 % en peso, con 3 % de uno de los agentes engrasadores descritos en el ejemplo 1, durante 30 minutos a 60°C, y se acidificó con 2 % en peso de ácido fórmico (al 85 por ciento).

	<u>Grasa extruible</u>	
	(Análisis de las costras)	
	a) costra de la flor	5,4 7
	b) costra central	3,9 0,4
5	c) costra de la cara interior	6,2 8,2
	<u>Grasa combinada</u>	
	(Análisis de las costras)	
	a) costra de la flor	1,2 0,6
10	b) costra central	0,9 0,4
	c) costra de la capa interior	1,3 0,7
	<u>Solidez frente a la vulcanización</u>	
15	(resistencia de adherencia cuero/caucho vulcanizado)	4,2 kg/cm 1,8 kg/cm
	<u>Solidez a la luz</u>	
	(20 h de enotest)	4 2
	<u>Resistencia de desgarramiento kg/cm²</u>	
20		330 283
	<u>Alargamiento a la rotura %</u>	
		28 % 45 %
	<u>Igualación de los agentes de acabado sobre la flor</u>	
25	buena igualación del aglutinante	igualación mala, coagulación del aglutinante en forma de islas.

Resistencia de adherencia
de un acabado de aglutinante

350 g/cm de anchura 110 g

Tabla 2 en relación con el ejemplo 3

=====		
Cuero aterciopelado de cabritilla, tratado con		
	Nitrilo de ácido esteárico	Acido esteárico
10	Lado aterciopelado	tacto aterciopelado con efecto de escritura
		pegado, fibras del terciopelo muertas
	Lado de la flor	teñido regularmente
		salpicado de manchas
15	Blandura según el aparato de ensayo de rigidez Shirley	
	antes de la limpieza química	2,2
	después de la limpieza química	2,5
20	Solidez a la luz	5
	Resistencia al desgarramiento	272 kg/cm ²
	Alargamiento a la rotura	67 %
25	Resistencia a la continuación del desgarramiento	39 kg/cm
		244 kg/cm ²
		3
		4,3
		4,9
		64 %
		30 kg/cm

1 Resistencia al desgarramiento
por punzado 94 kg/cm 91 kg/cm

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para el engrasado de cueros, pieles y materiales fibrosos, caracterizado porque se deja que formulaciones líquidas de nitrilos de ácidos grasos, convenientemente en presencia de sistemas emulsionantes conocidos, aniónicos o no iónicos, actúen a temperaturas inferiores al punto de ebullición y a presión normal sobre el substrato, eventualmente teñido, según el proceso de impregnación con agotamiento del baño, después de lo cual se somete el substrato así tratado, de modo usual, a la acción de ácidos.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,

1 caracterizado porque se utilizan nitrilos de ácidos grasos que se derivan de ácidos grasos saturados o no saturados con radicales hidrocarbonados alifáticos de 5 a 30 átomos de carbono.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque los nitrilos de ácidos grasos se utilizan en combinación con alcansulfatos o alcansulfonatos o sus sales de metal alcalino o de amonio y alcoholfenoles oxietilados.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se utilizan emulsiones acuosas de nitrilos de ácidos grasos.

5ª.- Procedimiento para el engrasado de cueros, pieles y materiales fibrosos.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

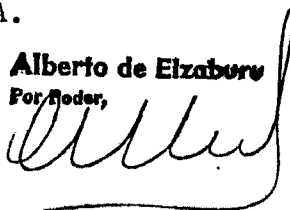
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1977

20

P.A.

Alberto de Elizaburu
For. Feder,



25

14127

JL/