



**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

19 ES	21	NUMERO	456.509	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	4-3-77	

*F.C. 20.VI.78*

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
664.246	5-3-76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA TRATAR CUERO CON LICOR CRASO"

71 SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION (C-9810-SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Haywood Gordon France, Ronald H. Harding y Gordon C. Johnson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 65.190)

UNE A-4 MOD. 3106  
ABV./

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICÉSE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN 1978

Los métodos conocidos para el curtido de cuero comprenden la remoción inicial de las grasas y aceites naturales a fin de que los productos químicos de curtido y tratamiento contenidos en el agua empleados subsiguientemente puedan penetrar en el material. Dando que la remoción dá estas grasas y aceites naturales vuelven al cuero duro y quebradizo, son luego reemplazados por diversos aceites y lubricantes naturales o sintéticos, conocidos como licores crasos, para restaurar la resistencia y flexibilidad del cuero terminado. También es conocido, como se indica en la patente canadiense No. 726.070, que el tratamiento del cuero con determinados copolímeros hidrosolubles como licorés crasos mejora la resistencia al agua y la elasticidad, además de impartir ductilidad y flexibilidad. Sin embargo, los licores crasos conocidos tienden a migrar y ser removidos por la limpieza a seco con percloroetileno u otros solventes orgánicos o por la repetida exposición al agua. Por consiguiente, el cuero tiende a agrietarse y endurecerse después de tales exposiciones.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proveer una composición de licores crasos para usar en el proceso de curtido que imparte ductilidad, flexibilidad y resistencia al agua y a las manchas con sustancias acuosas, por un tiempo prolongado; es decir, propiedades que no se perderán con la limpieza a seco o la exposición al agua re-

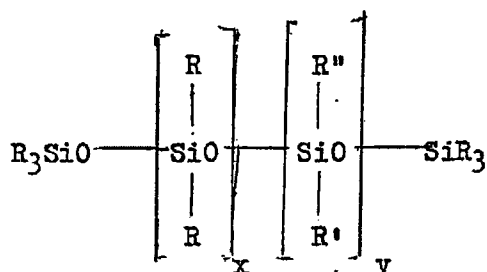
petidas.

Es otro objeto de la presente invención proveer cueros curtidos que tienen duraderas ductilidad, flexibilidad y resistencia al agua y manchas con productos acuosos.

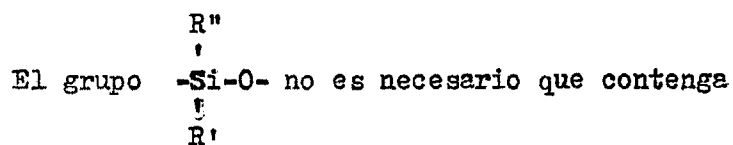
Diversos otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes por la memoria descriptiva presente a quienes son expertos en el arte del procesamiento de los cueros.

Se ha descubierto que ciertas siliconas con contenido epóxido reactivas son agentes apropiados para mejorar las propiedades del cuero, tales como su ductilidad, flexibilidad, y resistencia al agua y a las manchas de productos acuosos. Son particularmente útiles las siliconas que contienen epoxi descritas en la patente estadounidense No. 3.511.699. Durante el proceso de curtido del cuero estas siliconas que contienen epoxi se pueden aplicar como licores crasos a partir de emulsiones acuosas que comprenden una combinación de dichas siliconas que contienen epoxi, agentes emulsionantes y agua según lo descrito en la presente memoria.

La presente invención comprende la aplicación al cuero de compuestos soliconados con contenido epóxido representados por la fórmula general:



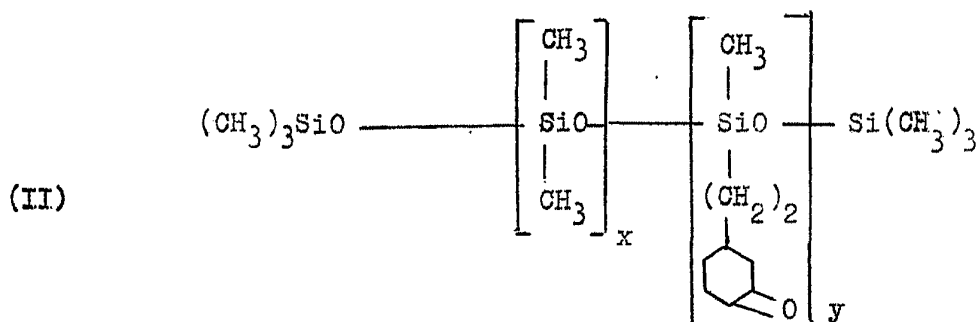
en la cual R es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, R' es un radical orgánico monovalente que contiene un grupo epoxi vecino, R'' es alquilo con 1 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, el valor de x es de aproximadamente 10 a 1.000 y el valor de y es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100.



en todos los casos el mismo sustituyente R''. Así, se puede tener un segmento de dicho grupo en el cual R'' es metilo y otro segmento es un bloque en el cual R'' es octadecilo; en tal caso se cuenta con un cuadripolímero. También son apropiados aquellos compuestos que contiene epoxi en los cuales algunos grupos R o R'' son grupos alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Aparte del oxígeno del enlace oxirano, puede estar presente el oxígeno en el radical orgánico epoxi como oxígeno etéreo, es decir -O-. Se pueden mencionar como ilustrativos de los radicales orgánicos epoxi que pueden estar

representados por R', al 3,4-epoxiciclohexilo, 6-metil-3,4-epoxiciclohexilo, 3,4-epoxiciclohexil-1-etilo, 2,3-epoxiciclohexil-1-propilo, 3,4-epoxiciclopentil-1-etilo, 3,4-epoxipentilo, 2-glicidoxietilo, 3-glicidoxipropilo, 3,4-epoxiciclohexil-1-metoxietilo, p-(2,3-epoxibutil)fenilo, 3-(2,3-epoxibutil)ciclohexilo y lo similar. Son compuestos preferidos aquellos que tienen la fórmula general



en la cual x es de aproximadamente 150 a 550 e y es de aproximadamente 4 a 15. Los compuestos descritos precedentemente son conocidos y se los describe en la patente estadounidense No. 3.511.699.

Las siliconas que contienen epoxi se pueden aplicar al cuero mediante cualquier medio apropiado para llevar las siliconas hacia el cuerpo y depositarlas en el mismo. Desde el punto de vista de la compatibilidad con otros productos químicos empleados generalmente en el proceso del curtido de cueros, la silicona es aplicada al cuero con una emulsión acuosa que contiene desde aproximadamente 1% al 20%, según el peso total de la emulsión, de la silicona que contiene epoxi,

preferiblemente del 2% al 10% ponderal.

Las emulsiones acuosas son producidas mediante procedimientos conocidos, usando agentes tensioactivos, preferiblemente agentes tensioactivos aniónicos, como agentes emulsionantes. Los agentes tensioactivos aniónicos apropiados para producir emulsiones de siliconas son bien conocidos y no requieren un estudio ulterior para permitir a quien es experto en el arte saber de qué se trata. Sin embargo, es posible mencionar como ilustrativos de los mismos a las sales de sodio, trietanolamina o morfolina del ácido dodecibencensulfónico, las sales sódicas de los sulfonatos de poliéter de alcarilo, 2-etilhexilsulfato sódico, sales sódicas de sulfatos de poliéter de alcarilo, laurilsulfato sódico, sales sódicas de alquilnaftalensulfonatos, estearato de trietanolamina, estearato de morfolina, oleato de trietanolamina, oleato de morfolina y mezclas de éstos. Al preparar la emulsión se usa generalmente de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 3 por ciento ponderal del agente tensioactivo. En algunos casos, se pueden usar mezclas de agentes tensioactivos aniónicos con agentes tensioactivos no iónicos, catiónicos o anfóteros. Después de la penetración en el curo, la emulsión se divide y la silicona reacciona con las moléculas de proteína del mismo y queda enlazada permanentemente. Si bien el solicitante no desea quedar limitado por una teoría del mecanismo de reacción, se cree que los

enlaces de oxirano de las moléculas de silicona reaccionan con los grupos amina de las moléculas proteicas del cuero.

Las emulsiones de silicona con contenido epóxido se pueden aplicar al cuero por cualquier método empleado en la curtiduría del cuero. Si bien cualquier cantidad de la silicona con contenido epoxídico aplicada al cuero impartirá un grado de ductilidad, flexibilidad y resistencia al agua, los mejores resultados se logran en los procesos convencionales de curtido aplicando la emulsión en una cantidad tal que la silicona absorbida por el cuero sea de aproximadamente 0,1% a 10% ponderal del cuero tratado, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a 5%. Se pueden emplear cargas superiores al 10%, pero sin una mejora sustancial del rendimiento. en una modalidad típica de realización, el cuero es colocado en un tambor que contiene una cantidad de emulsión de silicona con contenido epoxídico que rinde el porcentaje de carga ya mencionado, diluida con agua en una cantidad tal que el peso del líquido en el tambor sea del 10% al 50% del peso del cuero tratado, y el pH del líquido es ajustado, si es necesario, a un valor de aproximadamente 3,5 a 7,0, preferiblemente de aproximadamente 6,0 a 6,5. La aplicación de las siliconas con contenido epoxídico es realizada generalmente por rotación del tambor a una temperatura de 37,7 a 54,5°C (310,7 a 327,5°K) aunque debe quedar entendido que la temperatura no tiene un margen crítico. El

baño usado para aplicar los compuestos de silicona que con tienen epóxidos de acuerdo con la presente invención al cuero, pueden contener solamente un compuesto de esta clase o mezclas de los mismos, o mezclas con otros compuestos de silicio.

La aplicación de la silicona con contenido epoxídico es realizada en un momento del proceso de curtido posterior al curtido y recurtido del cuero (en el caso en que se realice el recurtido). Los términos "curtido" y "recurtido" se emplean en la presente memoria en el sentido convencional. El cuero puede ser secado, ya sea antes o después del tratamiento por medio del procedimiento de la presente invención. Una vez que el cuero ha sido tratado con la silicona con contenido epoxídico por medio de este procedimiento, se puede procesar mediante cualquiera de las etapas convencionales de terminación que se emplean habitualmente.

Los cueros tratados con el procedimiento de acuerdo con la presente invención tienen ductilidad comparable e inferior absorción de agua que los cueros que han sido tratados con licores crasos mediante los procedimientos revelados en el arte anterior. Además, la exposición al agua y a los solventes orgánicos no perjudica sustancialmente a estas propiedades cuando el cuero ha sido tratado por medio del procedimiento de la presente invención. En algu-

nos casos, las propiedades de ductilidad y/o absorción de agua pueden mejorar después de tales exposiciones. Los ejemplos siguientes están destinados a ser ilustrativos solamente y no limitan la invención. Los procedimientos de prueba siguientes fueron empleados para determinar las propiedades indicadas.

Ductilidad - Se coloca una muestra a través de un orificio de 12,7 mm de diámetro en una plataforma. La punta redondeada de un percutor con un peso de 152 gramos es centrada sobre el orificio y se deja en reposo sobre la muestra. Un calibre de profundidad debajo de la plataforma mide la deflexión del cuero. La ductilidad se da en milímetros de deflexión.

Absorción de agua - La absorción de agua se mide por el procedimiento establecido en la U.S. Military Specification MIL-L-3122 F. Se informa la cantidad de agua absorbida como un porcentaje ponderal de la muestra de cuero.

#### Ejemplo 1

Se cortaron doce muestras de 10 x 10 cm de un cuero de vaca dividido, que previamente había sido curtido con sulfato básico de cromo. Las muestras fueron divididas en dos grupos de seis y cada grupo se colocó en una vaja de curtido de laboratorio de 25 por 20 por 15 centímetros. La

caja de curtido contenía siete clavijas de aproximadamente 19 mm de diámetro y 25,4 de largo, extendiéndose una de dichas clavijas hacia adentro desde cada una de las paredes laterales a un ángulo recto con la pared lateral y extendiéndose una de dichas clavijas hacia arriba desde el fondo a un ángulo recto con la pared de fondo o base. Las muestras fueron lavadas en un baño de agua al 100% a 49°C (322°K) agitando la caja en dirección vertical a 300 vibraciones por minuto durante 15 minutos para aproximarse a la energía mecánica impartida en las operaciones comerciales con tamborés. El pH del líquido en la caja de curtido fue ajustado a 3,0 mediante el agregado de ácido fórmico. A las cajas de curtido se agregó el 4% ponderal del cuero de una solución acuosa al 50% de glutaraldehído y esto se aplicó al material agitando la caja de curtido durante 30 minutos. El pH fue ajustado entre 6,5 y 7,0 por el agregado de bicarbonato de sodio y las cajas de curtido fueron drenadas. Las cajas de curtido fueron cargadas con un baño de agua al 40% a 49°C (322°K) que contenía un agente de curtido sintético a una concentración del 1% ponderal de las muestras y las cajas de curtido fueron agitadas durante 10 minutos. El agente de curtido fue el producto de condensación de ácido 2-naftalensulfónico y formaldehído. Un baño de agua al 40% adicional que contenía 1% ponderal del cuero de un colorante castaño de tipo ácido disponible comercialmente fue cargado y

se agitaron las cajas de curtido durante 15 minutos. Los cuerons que estaban dentro de un tambor fueron entonces tratados con los licores crasos cuya composición consistía en el 35% ponderal de una silicona con contenido epoxídico según lo indicado en la fórmula II, en la cual x tenía un valor medio de 490, e y tenía un valor medio de 10, 1,06% ponderal de la sal trietanolamina de ácido dodecilbencensulfónico, 0,78% ponderal de trietanolamina, 1,46% ponderal de ácido oleico, 0,44% de un copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno, con un peso molecular promedio de 16.250 y 61,26% de agua. Una cantidad de esta emulsión suficiente para proporcionar el 2% ponderal de las muestras de la silicona con contenido epoxídico, diluida con agua suficiente como para proporcionar un baño al 40%, se agregó a la caja de curtido y la caja fue agitada durante 30 minutos. Como testigo, las muestras en la caja de curtido restante fueron tratadas con licor craso con el 6% ponderal de las muestras, de un licor craso del tipo de aceite de pescado sulfonado en un baño de agua al 40% agitando la caja de curtido a 300 vibraciones por minuto durante 30 minutos. Ambas cajas de curtido fueron cargadas entonces con el 3,5% de una carga inerte convencional en un baño de agua al 20% y las cajas fueron agitadas durante 15 minutos. Se agregó en sucesión a cada caja de curtido 1% de ácido fórmico en un baño de agua al 20% con 15 minutos de agitación, 1% de colorante

castaño de tipo ácido en un baño de agua al 40% con 30 minutos de agitación, 1% de ácido fórmico para fijar el colorante a un pH de 3,0 y 0,3% ponderal de las muestras de tetrahidrato de o-fenilfenato de sodio, un inhibidor del moho, en un baño de agua al 25% con 20 minutos de agitación. Las cajas de curtido fueron drenadas y cargadas con un baño de agua al 100% en el cual las muestras fueron lavadas por agitación durante 5 minutos. Las cajas de curtido fueron drenadas nuevamente y las muestras fueron empastadas y alisadas. Cuando el contenido de humedad llegó por debajo del 30% ponderal, fueron apiladas y equilibradas durante aproximadamente 48 horas a una temperatura constante de  $22,7 \pm 1^{\circ}\text{C}$  ( $295,7 \pm 1^{\circ}\text{K}$ ) y una humedad relativa del  $50\% \pm 4\%$ . Se tomaron muestras que medían 5 por 5 cm de cada una de las muestras anteriores y se probaron en cuanto a su ductilidad y absorción de agua. Los especímenes fueron equilibrados por 48 horas y se midió nuevamente la ductilidad. Cada conjunto de especímenes fue sumergido en percloroetileno en un recipiente de un litro y se agitó durante 120 minutos. Después de equilibrar durante 48 horas, se midió la absorción de agua. Los especímenes fueron equilibrados durante 48 horas y nuevamente se probaron respecto a su ductilidad. Los resultados de la prueba se dan en la tabla siguiente. Los resultados indicados son cifras promedio de todos los especímenes probados. Las muestras que fueron tratadas con licor

craso usando el licor craso convencional se denominan Serraje Testigo. Las que fueron tratadas con la emulsión de silicona con contenido epoxídico se denominan Cuero de Serraje.

Propiedades	Cuero de Serraje	Serraje Testigo
	<u>Serraje</u>	<u>Testigo</u>
Ductilidad inicial, mm	2,99	3,17
Absorción inicial de agua, %	37	74
Ductilidad después de la absorción de agua, mm	2,94	2,92
Absorción de agua después de la extracción con percloroetileno, %	35	87
Ductilidad después de la extracción con percloroetileno, mm	2,76	2,46

La ductilidad inicial del cuero tratado con silicona con contenido epoxídico fue ligeramente inferior a la del testigo. Sin embargo, la absorción inicial de agua fue de solamente la mitad que la del testigo. Además, el cuero tratado con silicona con contenido epoxídico retuvo su ductilidad casi totalmente después de exponerlo al agua y al percloroetileno, y su absorción de agua disminuyó, indicando que el material de licor craso no fue extraído por el agua ni por el percloroetileno. En comparación, el testigo sufrió una pérdida mayor de ductilidad después de la exposición al percloroetileno, a la vez que exhibía un aumento concomitante

en la absorción de agua, indicando la remoción de licor craso so.

Ejemplo 2

Muestras de 10 por 10 centímetros, cortadas de cuero de vaca flor que había sido curtido con sulfato básico de cromo, fueron procesadas y probadas de manera similar a las muestras del ejemplo 1. Las muestras que fueron tratadas con licores crasos de silicona con contenido epoxídico mediante el presente procedimiento se denominan en la tabla siguiente Cuero Flor. Las muestras tratadas con el licor craso convencional son denominadas Flor Testigo.

Propiedades	Cuero	Flor
	<u>Flores</u>	<u>Testigo</u>
Ductilidad inicial, mm	1,65	1,88
Absorción inicial de agua, %	42	86
Ductilidad después de la absorción de agua, mm	1,37	1,37
Absorción de agua después de la extracción con percloroetileno, %	29	109
Ductilidad después de la extracción con percloroetileno, mm	1,32	0,73

Los resultados establecen que el procedimiento de la presente invención se puede usar con ventaja comparativa con cueros flor. Ellos ilustran además la permanencia de los efectos del tratamiento de licor graso logrado con

siliconas con contenido epoxídico en comparación con los licores crasos convencionales usados en el arte anterior. Se debe observar que la absorción de agua del cuero tratado con silicona con contenido epoxídico disminuyó en 25% después de la absorción inicial de agua y la extracción con percloroetileno, mientras que la absorción del cuero flor testigo aumentó en aproximadamente 26%.

Ejemplo 3

Doce muestras de 10 por 10 cm, cortadas de un cuero de oveja que había sido curtido con sulfato básico de cromo, fueron procesadas y probadas de manera similar a las muestras del ejemplo 1. Las muestras que fueron tratadas con el licor craso de silicona con contenido epoxídico mediante el presente procedimiento se denominan en la tabla siguiente Cuero de Oveja. Las que fueron tratadas con el licor craso convencional se denominan Cuero de Oveja Testigo.

<u>Propiedades</u>	<u>Cuero de Oveja</u>	<u>Cuero de Oveja Testigo</u>
Ductilidad inicial, mm	2,35	2,38
Absorción inicial de agua, %	87	189
Ductilidad después de la absorción de agua, mm	2,33	1,82
Absorción de agua después de la extracción con percloroetileno, %	61	198
Ductilidad después de la extracción con percloroetileno, mm	2,13	1,04

Los resultados demuestran que el procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede emplear con cueros de oveja curtidos así como con cueros de vaca. Nuevamente la absorción de agua del cuero tratado con silicona con contenido epoxídico disminuyó mientras que aumentó la del cuero testigo. La ductilidad del cuero tratado con silicona con contenido epoxídico disminuyó en 9,7%, en comparación a una disminución del 56,3% para el cuero testigo.

#### Ejemplo 4

Seis cueros de oveja que habían sido curtidos al cromo comercialmente, fueron recurtidos con glutaraldehído y tratados con licor graso de silicona con contenido epoxídico mediante el procedimiento de la presente invención. Las pieles fueron colocadas en un tambor de 1,20 m de diámetro por 0,60 y lavados durante 20 minutos con agua a 51,6°C (324,6°K). Luego fueron bañados en 3,8 a 5,6 litros de agua a 51,6°C (324,6°K) a la cual se agregaron 24 gramos de ácido fórmico para ajustar el pH a 2,9 después de 10 minutos de baño en el tambor. Al tambor se le agregaron 181 gramos de una solución acuosa al 50% de glutaraldehído y ésta se trabajó en el tambor con el material durante 10 minutos. Se agregaron de 3,8 a 5,6 litros de agua a 51,6°C (324,6°K) y dos adiciones de 27 gramos de bicarbonato de sodio, cada una seguida por 15 minutos de trabajo en el tambor, llevándose el pH a 6,2. El tambor fue drenado y el material fue lavado durante 5 minutos en agua a 51,6°C (324,6°K). El

tambor fue cargado con 0,26 kg de una emulsión que consistía en 35% ponderal de una silicona con contenido epoxídico según lo indicado en la fórmula II en la cual x tenía un valor promedio de 490 y el valor promedio de y era de 10, 1,06% ponderal de sal trietanolamina de ácido dodecilbencensulfónico, 0,78% ponderal de trietanolamina, 1,46% ponderal de ácido oleico, 0,44% ponderal de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno con un peso molecular promedio de 16.250 y 61,26% ponderal de agua. El material fue trabajado en tambor en esta emulsión durante 30 minutos. El tambor fue drenado, el material fue lavado en agua fría durante 5 minutos y equilibrado a una temperatura de  $22,7 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $295,7 \pm 1^\circ\text{K}$ ) y una humedad relativa del  $50 \pm 4\%$  durante 72 horas. Seis muestras de 5 por 5 cm fueron cortadas de una de las pieles tratadas y probadas en su ductilidad inicial y absorción de agua inicial. Las muestras fueron equilibradas durante 72 horas y se midió nuevamente la ductilidad. Las muestras fueron sometidas a una primera extracción sumergiendo en percloroetileno en un recipiente de un litro y agitando por 120 minutos. Las muestras fueron equilibradas durante 72 horas y probadas en su ductilidad y absorción de agua. El cuero fue equilibrado durante 72 horas y nuevamente probado en su ductilidad. El cuero fue sometido a una segunda extracción con percloroetileno, equilibrado durante 72 horas y nuevamente probado en su ductilidad y absorción de agua. Al ca-

bo de otra equilibración por 72 horas, se midió la ductilidad final. Los valores de ductilidad y absorción de agua se dan en la tabla 1, en la que son comparados con valores obtenidos para un cuero de oveja que fue procesado comercialmente por curtido con sulfato básico de cromo, recurtido con glutaraldehído y tratamiento con un agente de licor craso del tipo de aceite de pescados sulfonado convencional. Los valores de la tabla son promedios para todas las muestras. No solamente fueron los valores iniciales de ductilidad y absorción de agua del cuero tratado con silicona con contenido epoxídico superiores a los del testigo, sino que también los valores para el cuero tratado con silicona con contenido epoxídico mejoraron en algo después de la serie de exposiciones al agua y al percloroetileno, mientras que los del testigo habían declinado.

#### Ejemplo 5

Seis cueros de oveja, que habían sido curtidos y recurtidos comercialmente con tanino de mimosa, fueron tratados con licor craso de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Estas pieles fueron colocadas en un tambor de 1,20 m de diámetro por 60 cm y lavadas durante 10 minutos en agua a 51,6°C (324,6°K). El material se hizo flotar en 3,8 a 5,6 litros de agua fresca y se trabajó en el tambor durante 10 minutos. El pH fue ajustado a 7,0 mediante el agregado de 45 gramos de bicarbonato de sodio y 10 mi

nutos de elaboración en el tambor. El cuero fue trabajado en el tambor durante 30 minutos en 0,26 kg de la emulsión con base de silicona con contenido epoxídico según lo especificado en el ejemplo 4. El cuero fue equilibrado durante 72 horas a  $22,7 \pm 1^\circ\text{C}$  y humedad relativa del  $50 \pm 4\%$ . Seis muestras de 5 por 5 centímetros, tomadas de una de las pieles tratadas, fueron entonces sometidas a la misma serie de tratamientos con percloroetileno y agua como las muestras del ejemplo 4. Los valores de ductilidad y absorción de agua se dan en la tabla 1. Los resultados de este ejemplo ilustran que el novedoso procedimiento de licor craso de la presente invención se puede usar con ventaja sobre cueros que han sido recurtidos con tanino de mimosa. Si bien la ductilidad inicial del cuero así tratado por el presente procedimiento fue algo inferior a la del testigo, el cuero tratado por el presente procedimiento aumentó en ductilidad al cabo de dos exposiciones al agua y al percloroetileno mientras que la ductilidad del cuero testigo decreció. La ductilidad final del cuero tratado por medio de este novedoso procedimiento fue mayor que la del testigo, indicando que este tratamiento con licor craso es permanente. La absorción de agua del cuero tratado con la composición de silicona con contenido epoxídico de acuerdo con la presente invención fue constantemente inferior que la del testigo.

Ejemplo 6

Seis pieles de oveja, que habían sido curtidas y recurtidas al cromo comercialmente con tanino de mimosa, fueron teñidas y tratadas con licor craso mediante el procedimiento de la presente invención de la manera siguiente. Las pieles, colocadas en un tambor de 1,20 m por 60 cm y lavadas durante diez minutos en agua a 51,6°C (324,6°K), drenadas y flotadas en 3,8 a 5,6 litros de agua a 51,6°C (324,6°K). Se agregaron al tambor 45,4 gramos del producto de condensación neutralizado de ácido 2-naftalensulfónico y formaldehído; 22,7 gramos de un colorante castaño ácido disponible en el comercio bajo la marca registrada Sella Fast Brown HH 150%; 5,7 gramos de un colorante anaranjado preneutralizado del Color Indez No. 18.745; y 2,8 gramos de un colorante amarillo directo del Color Index No. 40.000. Las pieles fueron trabajadas en el tambor por 30 minutos. Se agregó al tambor 0,26 kg de la emulsión con base de silicona con contenido epoxídico según se especifica en el ejemplo 4. Las pieles fueron trabajadas en la emulsión durante 30 minutos. Se agregó 82 gramos de ácido fórmico, después de lo cual el material fue trabajado en el tambor por 20 minutos. Se drenó entonces el tambor y el material se lavó en agua fría por 10 segundos y se equilibró por 72 horas a 22,7±1°C (295,7±1°K) y humedad relativa del 50%±4%. Las muestras teñidas y tratadas con el licor craso fueron entonces sometidas

das a una serie de exposiciones al agua y al percloroetileno de manera similar a las muestras del ejemplo 4. Los valores de ductilidad y absorción de agua se dan en la tabla 1. Los resultados indican la compatibilidad del tratamiento de licor craso de la presente invención con los colorantes de cuero convencionales. Si bien la ductilidad inicial del cuero tratado en este ejemplo fue algo inferior a la del testigo, la ductilidad aumentó al cabo de dos exposiciones al percloroetileno y al agua, indicando la permanencia del efecto de tratamiento con licor craso que se logró, mientras que la ductilidad del testigo continuó disminuyendo. Además la absorción de agua del cuero tratado por el procedimiento de la presente invención fue solamente del 40%, 35,3% y 30% que la del testigo en las tres pruebas sucesivas de absorción de agua de este ejemplo. La tabla 1 da un resumen de los resultados de los ejemplos previos y los compara al testigo descrito en el ejemplo 4.

Tabla 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Testigo</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Espesor, mm	0,83	0,68	1,01	1,01
Ductilidad inicial, mm	2,05	2,23	1,80	1,41
Absorción inicial de agua, %	60	28	28	24
Ductilidad después de primera absorción de agua, mm	2,05	2,45	1,90	1,55

(continúa)

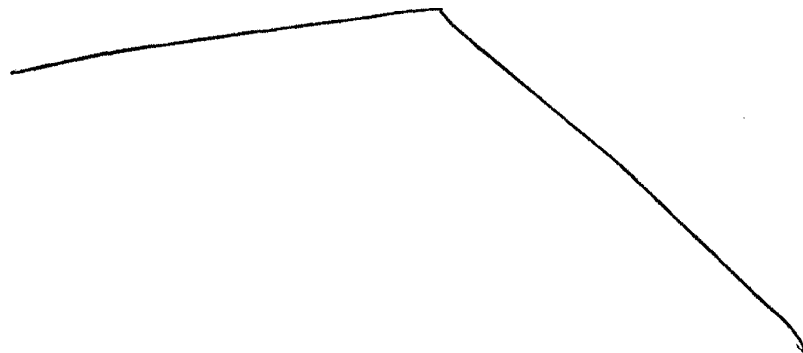
Tabla 1 (continuación)

<u>Ejemplo</u>	<u>Testigo</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Ductilidad después de primera extracción con percloroetileno, mm	2,21	2,41	1,90	1,55
Absorción de agua después de primera extracción con percloroetileno, %	51	21	19	18
Ductilidad después de segunda absorción de agua, mm	1,80	2,56	2,08	1,67
Ductilidad después de segunda extracción con percloroetileno, mm	2,13	2,66	2,20	1,82
Absorción de agua después de la segunda extracción con percloroetileno, %	53	19	18	16
Ductilidad final, mm	1,72	2,66	2,05	1,67

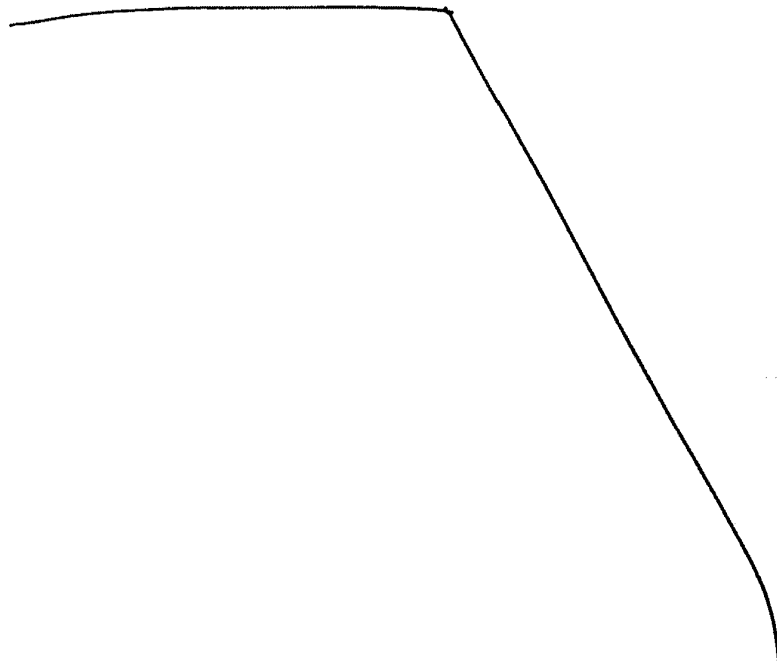
Ejemplos 7, 8, 9

Seis muestras de 5 por 5 cm fueron cortadas de cada una de las pieles de ovena curtidas, tratadas con licor craso y equilibradas de los ejemplos 4, 5 y 6, respectivamente. El espesor y la ductilidad iniciales de las muestras fueron medidos y se determinó la absorción de agua. Las muestras fueron entonces equilibradas durante 72 horas a  $22,7 \pm 1$  °C ( $295 \pm 1$ °K) y se midió la humedad relativa en  $50 \pm 4$ %, para medir luego la ductilidad. Las muestras fueron colocadas en un recipiente de un litro que contenía una solución al 1,5 por ciento ponderal de un detergente para limpieza a seco comercial en percloroetileno y se agitó por 120 minutos para simular un procedimiento de limpieza a seco. Las muestras fueron equilibradas y se midió nuevamente la ductilidad. La absorción de agua fue medida, seguido por equilibración y

medición de la ductilidad y absorción de agua, equilibración y medición de ductilidad finales. La tabla siguiente indica los resultados promediados obtenidos en las seis muestras de cuero tratadas en cada uno de los ejemplos 7, 8 y 9. El testigo consistió en seis muestras tomadas de la misma piel de oveja usada como testigo en los ejemplos 4, 5 y 6. Los resultados de estos ejemplos ilustran con respecto a que las propiedades de ductilidad y resistencia al agua impartidas por el novedoso tratamiento del cuero son afectadas menos por la exposición a la solución de percloroetileno/detergente del dipo usado en la limpieza a seco de vestimentas que lo son las propiedades impartidas por los procedimientos de tratamiento en licor craso del arte anterior. Si bien la absorción de agua de los cueros tratados mediante el novedoso procedimiento aumentó después de repetidas exposiciones al agua y una solución de percloroetileno/detergente, la absorción en cada muestra fue mucho menor que la del testigo tratado con licor craso convencionalmente. Además, en cada ejemplo la ductilidad de las muestras aumentó después de la serie de exposiciones, mientras que la ductilidad del testigo fue disminuyendo.



<u>Ejemplo</u>	<u>Testigo</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Espesor inicial, mm	0,83	0,68	1,01	1,01
Ductilidad inicial, mm	2,05	2,45	1,75	1,57
Absorción inicial de agua, %	55	19	21	19
Ductilidad después de absorción de agua, mm	1,90	2,66	1,87	1,70
Ductilidad después de extracción con percloroetileno/detergente, mm	2,00	2,71	1,90	1,77
Absorción de agua después de extracción con percloroetileno/detergente, %	153	123	138	118
Ductilidad después de segunda absorción de agua, mm.	1,39	2,76	1,75	1,75
Absorción final de agua, %	140	69	99	77
Ductilidad después de absorción final de agua, mm.	1,37	2,94	1,95	1,82



1

REIVINDICACIONES

5

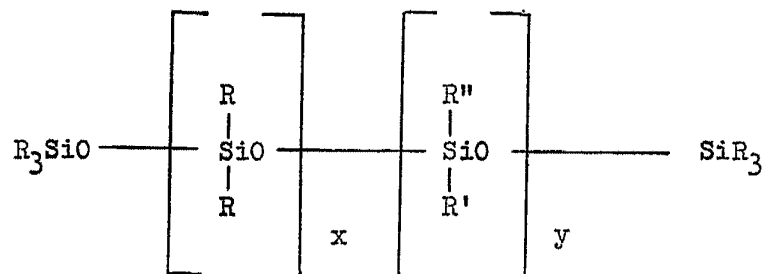
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento mejorado para tratar cuero con licor craso, que comprende las operaciones de: (A) sumergir dicho cuero en una emulsión acuosa de una silicona con contenido epoxídico, representando dicha emulsión desde aproximadamente 10% hasta 50% en peso del cuero que se está tratando y conteniendo una cantidad del compuesto de silicona con contenido epoxídico que representa desde aproximadamente 0,1% hasta 10% en peso del cuero que se está tratando, en donde dicho compuesto de silicona con contenido epoxídico tiene la fórmula:

15

20



25

en la cual R es un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, R' es un radical orgánico que contiene un grupo epoxi vecino, R'' es un radical alquilo que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, x tiene un valor de 10 a 1.000 y el valor de y es de 1 a 100; (B) ajustar el pH de la emulsión a un valor de aproximadamente 3,5 a 7,0; (C)

30

300378

1 dejar que la emulsión acuosa haga contacto con el cuero du-  
 rante un periodo suficiente para permitir que la emulsión  
 penetre en el cuero y deposite en él el compuesto de sili-  
 5 cona con contenido epoxídico; y (D) retirar el cuero de la  
 emulsión acuosa, secar el cuero, y estacar y equilibrar el  
 cuero.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que R" es un radical alquilo que tiene de 1 a 4 áto-  
 mos de carbono.

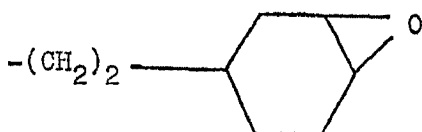
10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que dicha emulsión acuosa contiene una cantidad de  
 dicha silicona con contenido epoxídico que represente de  
 0,5% a 5% en peso del cuero que se está tratando.

15 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que el pH se ajusta a un valor de 6,0 a 6,5.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que dicha emulsión acuosa se pone en contacto con  
 dicho cuero a una temperatura de aproximadamente 38°C a  
 55°C.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que el equilibrado se lleva a cabo durante un perio-  
 do de al menos aproximadamente 48 horas a una temperatura  
 de 22°C y 24°C y una humedad relativa de 46% a 54%.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,  
 en el que R y R" son radicales metilo, R' tiene la fórmula:



30 x tiene un valor de 150 a 550 e y tiene un valor de 4 a 15.

1

8ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA TRATAR CUERO  
CON LICOR CRASO.

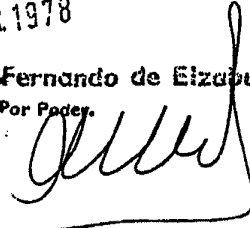
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

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

Madrid, 01. ABR. 1978

P. A. Fernando de Eizaburu  
Por Poder.



10

15

20

25

30

300378

VAL

