



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	<b>458945</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		

Case 1-10481/+  
**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria ajunta.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
6351/76	20 Mayo 1976	20 OCT. 1978 Suiza
41 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	
72 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL ADOBO DEL CUERO"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
BASILEA (Suiza)		
73 INVENTOR (ES)		
Rosemarie Töpfl		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Objeto de este invento es un procedimiento para el adobo del cuero en el que se trata éste con una preparación que contiene a lo menos

5. 1) un producto de reacción de
- a) un epóxido que contiene por molécula dos grupos epoxídicos a lo menos y que presenta un contenido de epóxido de 0,9 a 3,2 equivalentes de grupos epoxídicos por kg
10. y
- b) un ácido graso di- y/o tri-merizado que se deriva de ácidos grasos insaturados, monómeros, con 16 a 22 átomos de carbono,
- más
15. 2) un precondensado aminoplástico portador de grupos de éter alquílico

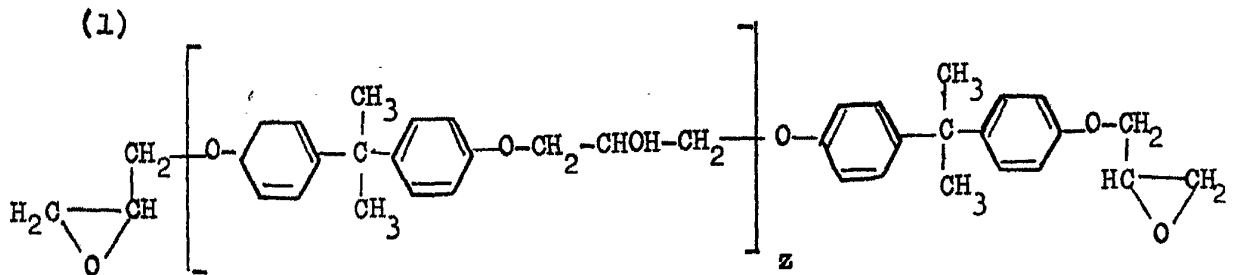
y se seca a temperatura de 50 a 120° C el cuero tratado.

20. Las preparaciones se hallan de preferencia en forma de soluciones en disolventes orgánicos o, sobre todo, en forma de dispersiones acuosas o particularmente de emulsiones acuosas.

25. Los epóxidos del componente a) se derivan con preferencia de fenoles o polifenoles polivalentes, como la resorcina, los productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o las novolacas. Se prefieren especialmente como compuestos de partida para la

síntesis de los epóxidos los bisfenoles como el bis-(4'-hidroxifenil)-metano y, sobre todo, el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

5, Cabe citar en particular los éteres poliglicídlicos del 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano que presentan un contenido de epóxido de 0,9 a 3,2, y preferentemente 1 a 2,5, equivalentes de grupos epóxidos por kg y que corresponden a la fórmula



en la que

10. z significa una cifra media por valor de 1 a 6, y preferentemente de 1,5 a 6.

Tales epóxidos se obtienen por reacción de epoclorohidrina con 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

15. El componente b) atañe a ácidos grasos, di- y/o tri-merizados, que se derivan de ácidos grasos insaturados, preferentemente con un enlace etilénicamente insaturado a lo menos, pero sobre todo 2 a 5, como el ácido hexadecénico, el ácido oleico, el ácido elaidico, el ácido hiragónico, el ácido licánico, el ácido eleosteárico, el ácido araquidónico, el ácido clupanodónico y en particular el ácido linólico y el linolénico. En consecuencia, los ácidos dimerizados presentan de 32 a 44

20.

átomos de carbono, y los ácidos trimerizados, de 48 a 68. Estos ácidos grasos, y eventualmente también sus mezclas, pueden obtenerse de aceites y grasas naturales, en los cuales están contenidos sobre todo en forma de glicéridos.

5.

De preferencia se utilizan en el procedimiento de este invento mezclas técnicas de ácidos grasos polimerizados, las cuales pueden contener también porciones más pequeñas de los ácidos monómeros. Así, por ejemplo, se utiliza como componente b) preferido una mezcla de 2 a 10 % en peso de ácido linólico y linoléico dimerizado, 85 a 95 % en peso de ácido linólico y linoléico trimerizado y 1 a 5 % en peso de ácido linólico y linoléico no polimerizado.

10.

15.

En las preparaciones utilizadas en el procedimiento de este invento, el producto de reacción 1) se compone normalmente de 1 a 1,5 equivalentes de ácido del componente b) por equivalente de epóxido del componente a). Para ello el producto de reacción 1), ya de sí conocido, puede formarse previamente por métodos conocidos, es decir, por una reacción de los componentes a) y b) a temperatura de 80 a 120° C, y particularmente de 100° C, de preferencia en disolventes orgánicos y eventualmente en presencia de un catalizador.

20.

25.

En calidad de disolventes orgánicos entran en cuenta en primer término los disolventes orgánicos solubles en agua, y de conveniencia aquellos que son miscibles con el agua en cualquier proporción. Como ejemplos

cabe citar el dioxano, el isopropanol, el etanol, el éter monobutílico de dietilenglicol, la dimetilformamida y, en especial, el éter monobutílico de etilenglicol (= n-butilglicol).

5. Pero también es posible efectuar la reacción en disolventes orgánicos insolubles en agua; por ejemplo, en hidrocarburos, como la bencina, el benceno, el tolueno y el xileno; en hidrocarburos halogenados, como el bromuro de metileno, el tetracloruro de carbono, el cloruro de etileno, el bromuro de etileno, el s-tetracloroetano y especialmente también en tricloroetileno.
- 10.

- En calidad de catalizadores en cuya presencia puede formarse previamente el producto de reacción 1) entran en cuenta sobre todo las aminas terciarias o las sales amónicas cuaternarias. De preferencia tales aminas o sales amónicas presentan como substituyentes del átomo de nitrógeno grupos alquilicos con 1 a 4 átomos de carbono, sobre todo grupos etílicos y en particular metílicos, que eventualmente están substituidos con fenilo. Las sales amónicas se hallan, por ejemplo, en forma de sulfatos, y especialmente de cloruros o hidróxidos. Como ejemplo de una amina terciaria de tal índole cabe señalar la N-bencildimetilamina; y como ejemplos de sales amónicas cuaternarias de tal índole, el cloruro y el hidróxido de tetrametilamonio, así como el hidróxido de benciltrimetilamonio.
- 15.
- 20.
- 25.

En las preparaciones utilizadas en el procedimiento de este invento el componente 2) se halla exclusi-

vamente en forma de componente mixto. En el caso de los precondensados aminoplásticos que sirven aquí de componente 2) se trata más convenientemente de compuestos metilólicos, total o en particular parcialmente eterificados, de aminoplastógenos nitrogenados, como la urea y sus derivados (por ejemplo, tiourea, etilenurea, propilenurea o glioxalmonoureína).

5.

10.

15.

20.

Pero preferentemente entran en cuenta metilolaminotriacinas eterificadas, como, por ejemplo, éteres alquílicos de melamina suprametilolada cuyos radicales alquílicos contienen de 1 a 6, y preferentemente de 3 a 6, átomos de carbono. En calidad de radicales alquílicos cabe considerar, entre otros, los radicales de metilo, étilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y asimismo n-hexilo. Junto a tales radicales alquílicos pueden hallarse también en la molécula otros radicales más; por ejemplo, radicales poliglicólicos. Se prefieren por lo demás los éteres n-butílicos de una melamina suprametilolada que contengan en la molécula de 2 a 3 grupos de n-butilo. Por melaminas suprametiloladas se entienden aquí las que tienen por término medio 5 grupos metilólicos a lo menos, y de conveniencia alrededor de 5,5. Se emplean preferentemente metilolaminotriacinas eterificadas que sean insolubles en agua.

25.

De preferencia contienen las preparaciones utilizadas en el procedimiento de este invento 50 a 95 % en peso, y especialmente 60 a 90 % en peso, del producto de reacción 1) y 5 a 50 % en peso, y especialmente 10 a

40 % en peso, del precondensado aminoplástico 2), en forma de componente de la mezcla.

Se utilizan además en el procedimiento de este invento preparaciones que, aparte del producto de reacción 1) y del precondensado aminoplástico 2), contienen

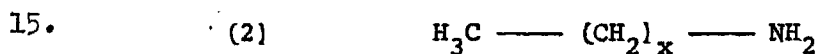
5. 3) un producto de reacción de
  - a) un epóxido que contiene por molécula dos grupos de epóxido a lo menos y que presenta un contenido de epóxido de 0,9 a 3,2 equivalentes de grupos epoxídicos por kg,
  10. b) un ácido graso di- y/o tri-merizado que se deriva de ácidos grasos insaturados, monómeros, con 16 a 22 átomos de carbono,
  15. c) una amina grasa con 12 a 24 átomos de carbono, eventualmente
  - d) un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático con 8 átomos de carbono a lo menos, de un ácido monocarboxílico alifático con 2 átomos de carbono a lo menos o de un ácido dicarboxílico alifático con 4 átomos de carbono a lo menos,
  20. eventualmente
  - e) un ácido dicarboxílico saturado, alifático, con 2 a 14 átomos de carbono
  25. y eventualmente
  - f) un compuesto difuncional distinto de los componentes a), d) y e)

o bien

- 4) un producto de reacción del precondensado amino-plástico 2) y el producto de reacción 3).

5. Los componentes a) y b) del producto de reacción 3) son idénticos a los componentes a) y b) del producto de reacción 1). Los productos de reacción 3) se diferencian de los productos de reacción 1) en que siempre están preformados adicionalmente del componente c) y, eventualmente, de uno a lo menos de los componentes d), e) y/o f).
- 10.

Se han revelado componentes b) de buena aptitud sobre todo las monoaminas grasas con 12 a 24 átomos de carbono. Normalmente se trata en ellas de aminas de la fórmula



en la que

x designa un número entero por valor de 11 a 23, y preferentemente de 17 a 21.

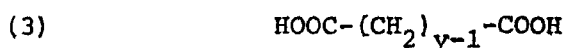
20. En el caso de las aminas se trata pues, por ejemplo, de laurilamina, palmitilamina, araquidilamina o behenilamina o bien, en particular, de estearilamina. También entran en consideración mezclas de tales aminas, como las que se expenden en forma de productos técnicos.

25. En calidad de componente d) facultativo puede utilizarse preferentemente un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático mono- o bi-cíclico con 8 a 12 átomos

5. de carbono, de un ácido dicarboxílico alifático con 4 a 10 átomos de carbono o de un ácido monocarboxílico alifático con 2 a 10 átomos de carbono. Muy ventajosos han demostrado ser para este caso los anhídridos de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico con 8 a 10 átomos de carbono. Tiene interés especial el anhídrido ftálico, eventualmente substituído con metilo.

10. En calidad de componente d) entran pues en cuenta anhídridos como, por ejemplo, el acético, el maleico o el ftálico.

15. En el caso de que los productos de reacción 3) hayan sido preformados con utilización del componente e), se trata para los ácidos dicarboxílicos de los que contienen a lo menos de 2 a 4 átomos de carbono, que corresponden, por ejemplo, a la fórmula



en la que

20.  $y$  es un número entero por valor de 1 a 13, y preferentemente de 5 a 13.

Especialmente aptos son los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (3) en que  $y$  es un número entero por valor de 5 a 9.

25. En calidad de componente e) entran pues en cuenta, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos como el oxálico, el malónico, el succínico, el glutárico, el adípico, el pimélico, el suberínico, el acelaico o el sebácico, el

ácido nonandicarboxílico, el ácido decandicarboxílico, el ácido undecandicarboxílico o el ácido dodecandicarboxílico. Los componentes d) y e) pueden eventualmente completarse mutuamente.

5. El componente difuncional f), igualmente facultativo, contiene como grupos o átomos funcionales preferentemente átomos de halógeno ligados a un radical alquílico, grupos vinílicos o de éster carboxílico o a lo sumo un grupo de epóxido, ácido carboxílico o hidroxilo
10. junto con otro grupo funcional u otro átomo del tipo indicado. Se trata aquí especialmente de compuestos orgánicos difuncionales que contienen como grupos o átomos funcionales átomos de cloro o bromo ligados a un radical alquílico, grupos vinílicos o de éster alquílico de ácido carboxílico o a lo sumo un grupo de epóxido o de ácido
15. carboxílico junto con otro grupo funcional u otro átomo del tipo indicado.

- Los compuestos orgánicos difuncionales apropiados son alifáticos. Se trata, por ejemplo, de epihalohidrinas como la epibromohidrina o, sobre todo, la epiclorohidrina.
- 20.

- Otros compuestos difuncionales que entran en cuenta, preferidos, son, por ejemplo, la glicerindiclorohidrina, el ácido acrílico, la metilolacrilamida y en particular el acrilonitrilo.
- 25.

Lo mismo que los productos de reacción 1), los productos de reacción 3) son conocidos y pueden formarse previamente por métodos conocidos. Métodos de esta índole

- están expuestos, por ejemplo, en la declaración de patente alemana 2.446.120. Las proporciones cuantitativas entre los componentes a), b), c) y eventualmente d), e) y f) se eligen para ello preferentemente de modo que por equivalente de grupos de epóxido para el componente a) entren
5. de 0,2 a 1,5, preferentemente 0,4 a 1,5, equivalentes de ácido del componente b), de 0,1 a 0,7 equivalentes de grupos amínicos del componente c), eventualmente de 0,1 a 0,8, preferentemente 0,1 a 0,6, equivalentes de ácido del componente d) y el e) y eventualmente de 0,1 a 0,7 moles del componente f).
- 10.

En consecuencia se utilizan en el procedimiento de este invento preparaciones que contienen como productos de reacción 3) preferidos los de

15. a) un equivalente de epóxido de un producto de reacción a base de epiclorohidrina y 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano,
- b) 0,2 a 1,5 equivalentes de ácido de una mezcla de ácidos grasos dimerizados y trimerizados que se derivan de ácidos grasos insaturados, monómeros,
20. con 16 a 22 átomos de carbono y 2 a 5 enlaces insaturados etilénicamente,
- c) 0,1 a 0,7 equivalentes amínicos de una monoamina grasa de la fórmula



en la que

x significa un número entero por valor de 17 a 21,

eventualmente

5. d) 0,1 a 0,8 equivalentes de ácido de un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico con 8 a 10 átomos de carbono o de un ácido dicarboxílico alifático con 4 a 10 átomos de carbono, eventualmente
- e) 0,1 a 0,8 equivalentes de ácido de un ácido dicarboxílico de la fórmula



en la que

y es un número entero por valor de 3 a 13, y eventualmente

15. f) 0,1 a 0,7 moles de epibromohidrina, de epiclorohidrina, de glicerinodichlorohidrina, de ácido acrílico, de metilolacrilamida o de acrilonitrilo.

Los productos de reacción 3) presentan normalmente un índice de acidez de 5 a 100, y preferentemente de 20 a 60.

20. Los productos de reacción 4), que, a pesar de ser menos preferidos, pueden estar contenidos en lugar de los productos de reacción 3) en las preparaciones utilizadas en el procedimiento de este invento, son asimismo ya conocidos y pueden formarse previamente por métodos conocidos.
25. Métodos de esta índole están expuestos igualmente en la declaración de patente alemana 2.446.120.

En la reacción para los productos de reacción 4) preferidos se utiliza de 10 a 80 % en peso, preferente-

mente de 30 a 60 % en peso, del precondensado aminoplástico 2) y 40 a 70 % en peso del producto de reacción 3).

Las preparaciones preferidas que se utilizan en el procedimiento de este invento contienen.

5.           20 a 60 % en peso del producto de reacción 1),  
              20 a 50 % en peso del producto de reacción 3) y  
              15 a 40 % en peso del precondensado aminoplástico 2)  
o bien  
              20 a 60 % en peso del producto de reacción 1),  
10.           30 a 70 % en peso del producto de reacción 4) y  
              2 a 30 % en peso del precondensado aminoplástico 2),  
dando siempre 100 % en peso la suma de los productos de  
reacción 1) y 3) o 1) y 4) y del precondensado aminoplás-  
tico 2).
15.           El contenido de substancia seca en las prepa-  
raciones es aproximadamente de 40 a 70 % en peso.
- Las preparaciones de los productos de reacción  
y los precondensados aminoplásticos se emplean en el pro-  
cedimiento de este invento como agentes para el adobo del  
20.           cuero. La aplicación se efectúa normalmente a partir de  
medio acuoso en el que los productos de reacción se hallan  
en forma emulsionada. Para este fin las preparaciones de  
los productos de reacción se mezclan con agua y eventual-  
mente con un disolvente orgánico insoluble en agua y/o un  
25.           agente humectante y dispersante. Las emulsiones acuosas  
estables que así se obtienen pueden presentar un pH de  
3 a 8 aproximadamente, de preferencia 6 a 7,5. El conte-

- nido de substancia seca puede ser de 10 a 40 % en peso aproximadamente. Disolventes apropiados son, por ejemplo, los hidrocarburos halogenados, sobre todo clorados, como el cloruro de etileno, el tricloroetileno y en especial el tetracloroetileno. Agentes humectantes y dispersantes apropiados son, por ejemplo, los aductos de un óxido de alquileo (de preferencia, óxido de etileno) y aminas, alcoholes, ácidos grasos o amidas grasas alifáticos o cicloalifáticos de peso molecular más alto, que eventualmente pueden estar también esterificados con ácidos polibásicos u orgánicos en los grupos hidroxílicos o, siempre que se trate de compuestos de nitrógeno, pueden estar también cuaternizados. Por otra parte, estos compuestos pueden también hacerse reaccionar todavía con otros componentes, para lograr, por ejemplo, acción de reticulación. Entre otros, se utilizan con éxito especial aductos de alcohol hidroabietílico y óxido de etileno que están reticulados con diisocianato de hexametileno.
5. el tetracloroetileno. Agentes humectantes y dispersantes apropiados son, por ejemplo, los aductos de un óxido de alquileo (de preferencia, óxido de etileno) y aminas, alcoholes, ácidos grasos o amidas grasas alifáticos o cicloalifáticos de peso molecular más alto, que eventualmente pueden estar también esterificados con ácidos polibásicos u orgánicos en los grupos hidroxílicos o, siempre que se trate de compuestos de nitrógeno, pueden estar también cuaternizados. Por otra parte, estos compuestos pueden también hacerse reaccionar todavía con otros componentes, para lograr, por ejemplo, acción de reticulación. Entre otros, se utilizan con éxito especial aductos de alcohol hidroabietílico y óxido de etileno que están reticulados con diisocianato de hexametileno.
10. también cuaternizados. Por otra parte, estos compuestos pueden también hacerse reaccionar todavía con otros componentes, para lograr, por ejemplo, acción de reticulación. Entre otros, se utilizan con éxito especial aductos de alcohol hidroabietílico y óxido de etileno que están reticulados con diisocianato de hexametileno.
15. acción de reticulación. Entre otros, se utilizan con éxito especial aductos de alcohol hidroabietílico y óxido de etileno que están reticulados con diisocianato de hexametileno.

- Los baños de aplicación pueden contener, junto a los productos de reacción emulsionados o las mezclas de los productos de reacción y los precondensados aminoplásticos, otros aditamentos más, como, por ejemplo, ácidos, sales o también agentes aprestantes o ennobecedores. En calidad de ácidos cabe señalar, por ejemplo, el ácido oxálico, el fórmico, el acético, pero sobre todo el sulfúrico, el clorhídrico y en particular el fosfórico.
20. a los productos de reacción emulsionados o las mezclas de los productos de reacción y los precondensados aminoplásticos, otros aditamentos más, como, por ejemplo, ácidos, sales o también agentes aprestantes o ennobecedores. En calidad de ácidos cabe señalar, por ejemplo, el ácido oxálico, el fórmico, el acético, pero sobre todo el sulfúrico, el clorhídrico y en particular el fosfórico.
25. oxálico, el fórmico, el acético, pero sobre todo el sulfúrico, el clorhídrico y en particular el fosfórico.

La cantidad de la mezcla de producto de reacción y precondensado aminoplástico (disolvente y agua no

incluidos) en relación al substrato es convenientemente de 1 a 10 g por m<sup>2</sup>. La aplicación se efectúa normalmente a temperatura de 20 a 50° C, de preferencia a la temperatura del ambiente, y por métodos conocidos, como sumersión, llovizna, cepilladura y, sobre todo, rociadura.

5. El cuero que se adoba puede ser de cualquier origen, pero preferentemente se emplea el llamado cuero graneado, o sea cuero que se apresta en el lado de la flor. El adobo puede realizarse convenientemente en dos etapas, aplicando en el procedimiento de este invento las preparaciones junto, por ejemplo, con un colorante o un pigmento apropiados para teñir el cuero, secando y aplicando luego una preparación icnolora que imparta, por ejemplo, brillo suplementario a la capa teñida.

10. En la primera etapa se rocía el cuero especialmente dos a cuatro veces en cruz con la preparación que contiene el colorante y el pigmento y se le somete cada vez a un secado intermedio de 1 a 5 minutos, luego se le rocía una a tres veces con una preparación icnolora y por último se le se seca de 1 a 6 horas. Los secados intermedios y el secado consecutivo se realizan a temperatura de 50 a 120° C, y preferentemente de 50 a 70° C.

15. Los cueros adobados por el procedimiento de este invento presentan muy buenas propiedades generales de solidez. Tienen sobre todo muy buena resistencia a la luz y especialmente a la mojadura y al frote en seco, así como resistencia al planchado caliente y a la dobladura. También el tacto manifiesta una mejora evidente. El cuero así apres-

- tado puede por lo tanto designarse como de cuidado ligero; considerando la totalidad de las propiedades de resistencia, resulta superior a un cuero que haya sido adobado con poliuretanos o poliacrílatos. Complementariamente a los efectos que se han descrito, se logra todavía un buen apresto antimicrobiano del cuero.
- 5.

- La acción antimicrobiana se consigue contra los representantes de las bacterias grampositivas y gramnegativas, como, por ejemplo, contra Staphylococcus aureus, Escherichia coli y Proteus vulgaris, o contra los hongos, como, por ejemplo, Trichophyton mentagrophytes.
- 10.

- Los cueros adobados por el procedimiento de este invento se distinguen sobre todo por una excelente adhesión del apresto, no alcanzada hasta hoy, por lo que el cuero así adobado es apilable.
- 15.

En los ejemplos que siguen las partes son partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

NORMAS DE PREPARACION

A

20. Se disuelven junto con 54 g de éter monobutílico de etilenglicol y 66,8 g (0,24 equivalentes de ácido) de una mezcla de un 91 % de ácido trimerizado con 54 átomos de carbono (= ácido de C<sub>54</sub>) y un 5 % de ácido de C<sub>36</sub> dimerizado (a base de ácido linólico y linolénico) 92,4 g
25. de un epóxido (0,2 equivalentes epoxídicos) hecho de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina.

Se añade luego 1 g de N-bencildimetilamina y se mantiene a 100° C la mezcla reaccional durante 4 horas.

5. A continuación se la diluye con 104,2 g de tetracloroetileno y se obtiene así una solución de resina al 50 %, límpida. El índice de acidez es de 22,4.

10. 180 g de esta solución de resina se mezclan junto con 14,4 g de una solución al 70 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina en n-butanol y se emulsiona con 34 g de una solución acuosa, al 50 %, de un aducto de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno que está reticulado con 1 % de 1,6-diisocianato de hexametileno.

15. Después de agregar 104,6 g de agua se obtiene una emulsión finamente dispersa. El contenido de resina es de 30 %, y el pH asciende a 6,7.

B

20. 123 g de la solución de resina al 50 % según A se mezclan junto con 55,5 g de una solución al 70 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina en n-butanol y se emulsiona con 34 g de una solución acuosa, al 50 %, de un aducto de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno, reticulado con 1 % de 1,6-diisocianato de hexametileno.

25. Después de agregar 120,5 g de agua se obtiene una emulsión finamente dispersa. El contenido de resina es de 30 % y el pH asciende a 6,7.

C

5. 197 g de un epóxido como en A (0,2 equivalentes de epóxido) se disuelven a 100° C junto con 86 g de éter monobutílico de etilenglicol y 66,8 g (0,24 equivalentes de ácido) de la mezcla de ácidos polimerizados referida en A. A continuación se añade 1 g de N-bencildimetilamina y se mantiene a 100°C la mezcla reaccional durante 4 horas.

10. Después de diluir con 177,8 g de tetracloroetileno se obtiene una solución de resina al 50 %, límpida. El índice de acidez es de 19,7.

15. 180 g de esta solución de resina se mezclan junto con 14,4 g de una solución al 70 % de éter dibutílico y tributílico, de hexametilmelamina en n-butanol y se emulsiona con 34 g de una solución acuosa, al 50 %, de un aducto de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno, reticulado con 1 % de 1,6-diisocianato de hexametileno.

20. Después de añadir 104,6 g de agua se obtiene una emulsión finamente dispersa. El contenido de resina es de 30 % y el pH asciende a 7,2.

D

25. Se mantienen a 100° C durante 4 horas 92,4 g de un epóxido como en A (0,2 equivalentes de epóxido) junto con 27 g de estearilamina (0,1 equivalente de amina), 27,8 g (0,1 equivalente de ácido) de una mezcla

de los ácidos polimerizados referidos en A y 50 g de éter monobutílico de etilenglicol. Se añaden luego 5,3 g de acrilonitrilo (0,1 mol) y se mantiene la mezcla reaccional a 100° C durante una hora más. Después de diluir con 102,5 g de tetracloroetileno se obtiene una solución de resina al 50 %, límpida. El índice de acidez es de 32 y la viscosidad a 20° C asciende a 21.800 centipoises.

10. 120 g de esta solución de resina se mezclan con 50 g de una solución al 75 % de éter dibutílico y tributílico de hexametilolmelamina en n-butanol y se emulsiona con 34 g de una solución acuosa, al 50 %, de un aducto de alcohol hidroabietílico y 200 moles de óxido de etileno, reticulado con 1 % de 1,6-diisocianato de hexametileno.

15.

Después de añadir 122 g de agua se obtiene una emulsión finamente dispersa. El contenido de resina es de 30 % y el pH asciende a 6,1.

20. La emulsión obtenida se mezcla con la emulsión del Ejemplo 1 en la proporción ponderal de 1:1.

E

25. Se procede tal como se ha indicado en D, pero la emulsión obtenida se mezcla con la emulsión según A en la relación ponderal (emulsión obtenida : emulsión A de (2:1).

EJEMPLOS TRATAMIENTO

Ejemplo 1

5. Se mezclan con 300 partes de la emulsión según B y 10 partes de ácido fosfórico 30 partes de una dispersión pigmentaria que contiene 20 % del pigmento C.I. 74160 (Pigment blue 15) y a continuación se diluye con agua hasta 1000 partes. La mezcla así obtenida se rocía tres veces en cruz sobre cuero de napa teñido de azul, efectuando cada vez un secado intermedio a 60° C durante 1 minutos.

10.

A continuación se rocía el cuero dos veces en cruz con una solución de esmalte incolora hecha de

15.

300 partes de la emulsión según B  
10 partes de ácido fosfórico y  
690 partes de agua,

a temperatura de 25 a 30° C. Luego se seca el cuero a 60° C durante dos horas y se le plancha a 80° C y con 100 bares.

20.

El cuero así pigmentado presenta muy buenas propiedades de resistencia al frote en seco y en húmedo. Resiste a la dobladura y se distingue sobre todo por excelente adherencia del apresto.

Con las emulsiones A ó C se consiguen resultados semejantes.

Ejemplo 2

5. Se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 1, pero rociando el cuero con una mezcla acuosa que además de la dispersión pigmentaria y el ácido fosfórico contiene 300 partes de la emulsión conforme a la norma D y a continuación con una solución de esmalte acuosa que además del ácido fosfórico contiene 300 partes de la emulsión conforme a la norma E.

10. Los buenos resultados del Ejemplo 1 se consiguen también en este ejemplo.

= . =

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 6351/76 del 20 de Mayo de 1976.

20. 1. Procedimiento para el adobo del cuero, caracterizado por tratarse éste con una solución orgánica una dispersión acuosa o preferentemente una emulsión acuosa que contiene una composición preferentemente

25. 1) 50 a 95% en peso y más especialmente 60 a 90% en peso de un producto de reacción de
- a) un epóxido que contiene por molécula dos grupos epoxídicos a lo menos y que presenta un contenido de epóxido de 0,9 a 3,2 equivalentes de grupos epoxídicos por Kg, preferentemente de 1 a 2,5 equivalentes por kg, con
  - b) un ácido graso di- y/o tri-merizado que se

deriva de ácido grasos insaturados, monómeros, con 16 a 22 átomos de carbono, en una relación preferente de 1 a 1,5 equivalentes de ácido del componente b) por 1 equivalente de epóxido del componente a).

5.

2) 5 a 50% en peso y más especialmente 10 a 40 % en peso de un precondensado aminoplástico portador de grupos de éter alquílico

y secarse el cuero tratado a temperatura de 50° a 120°C y preferentemente de 50° a 70°C.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

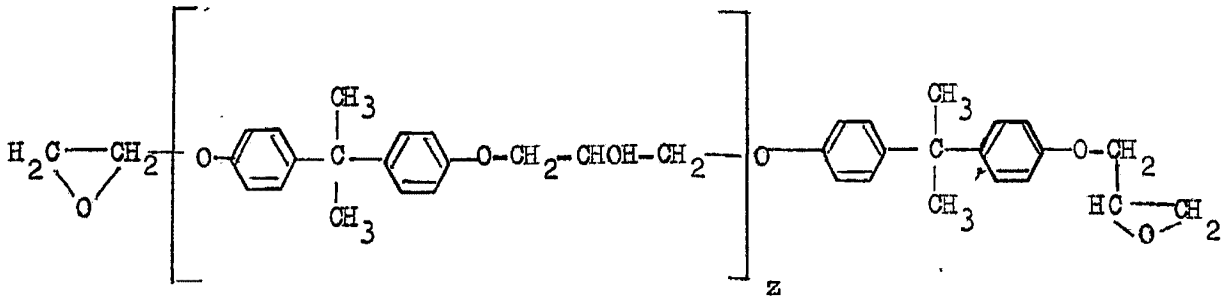
caracterizado por seleccionarse para la composición con que se realiza el tratamiento como componente a), en el producto de reacción 1), un éter poliglicidílico del 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano.

15.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2,

caracterizado porque para la composición con que se realiza el tratamiento, se selecciona como componente a) preferentemente un epóxido derivado de un bisfenol, especialmente un producto de reacción a base de epiclorohidrina y 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano, particularmente constituido por un compuesto de la estructura

20.



en la que

z significa una cifra media por valor de 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 6.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en su realización porque para la composición con que se realiza el tratamiento el componente b) participante en el producto de reacción 1) se deriva selectivamente de ácidos grasos insaturados que tienen a lo menos un enlace insaturado etilénicamente, de preferencia en número de 2 a 5, especialmente una composición formada por ácido di- y tri-merizado hexadecénico, oleico, aláidico, hiragónico, licánico, eleosteárico, araquidónico, clupanodónico, linólico o linolénico, y de un modo especial la composición que comprende 2 a 10 % en peso de ácido linólico y linolénico dimerizado, 85 a 95 % en peso de ácido linólico y linolénico trimetizado y 1 a 5 % en peso de ácido linólico y linolénico no polimerizado.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, para la composición con que se realiza el tratamiento se selecciona como precondensado aminoplástico 2) un éter alquílico de una metilolamino-triacina cuyos radicales alquílicos contienen de 1 a 6 átomos de carbono, o bien un éter alquílico de una melamina suprametilolada cuyos radicales de éter alquílico contienen de 3 a 6 átomos de carbono, o bien un éter n-butílico de una penta- o hexa-metilolmelamina que contiene en la molécula de 2 a 3 radicales de n-butilo.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, para la composición con que se realiza el tratamiento se selecciona como precondensado aminoplástico 2) un éter alquílico de una metilolamino-triacina cuyos radicales alquílicos contienen de 1 a 6 átomos de carbono, o bien un éter alquílico de una melamina suprametilolada cuyos radicales de éter alquílico contienen de 3 a 6 átomos de carbono, o bien un éter n-butílico de una penta- o hexa-metilolmelamina que contiene en la molécula de 2 a 3 radicales de n-butilo.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en una variante de su realización en la composición de tratamiento participa además

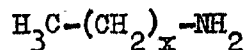
del producto de reacción 1) y el precondensado aminoplástico 2),

- 3) un producto de reacción de
- a) un epóxido que contiene por molécula dos grupos de epóxido a lo menos y que presenta un contenido de epóxido de 0,9 a 3,2 equivalentes de grupos epoxídicos por kg,
  - b) un ácido graso di- y/o tri-merizado que se deriva de ácidos grasos insaturados, monómeros, con 16 a 22 átomos de carbono,
  - c) una amina grasa con 12 a 24 átomos de carbono,  
eventualmente
  - d) un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático con 8 átomos de carbono a lo menos, de un ácido monocarboxílico alifático con 2 átomos de carbono a lo menos o de un ácido dicarboxílico alifático con 4 átomos de carbono a lo menos,  
eventualmente
  - e) un ácido dicarboxílico saturado, alifático, con 2 a 14 átomos de carbono  
y eventualmente
  - f) un compuesto difuncional distinto de los componentes a), d) y e)
5. 10. 15. 20. 25.
- o bien
- 4) un producto de reacción a base del precondensado aminoplástico 2) y del producto de reacción 3),

5. conduciéndose el tratamiento del cuero con una composición que contiene preferentemente 20 a 60% en peso del producto de reacción 1), 20 a 50 % en peso del producto de reacción 3) y 15 a 40 % en peso del precondensado aminoplástico 2).

7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque de una forma más selectiva, en la composición de tratamiento citado, participa un producto de reacción 3) a base de

10. a) un equivalente de epóxido de un producto de reacción a base de epiclorohidrina y 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano,
15. b) 0,2 a 1,5 equivalentes de ácido de una mezcla de ácidos grasos dimerizados y trimerizados que se derivan de ácidos grasos insaturados, monómeros, que tienen 16 a 22 átomos de carbono y 2 a 5 enlaces insaturados etilénicamente,
20. c) 0,1 a 0,7 equivalentes amínicos de una monoamina grasa de la fórmula



en la que

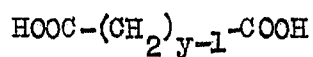
x significa un número entero por valor de 17 a 21,

25. eventualmente
- d) 0,1 a 0,8 equivalentes de ácido de un anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático monocíclico con 8 a 10 átomos de carbono o de

un ácido dicarboxílico alifático con 4 a 10 átomos de carbono,

eventualmente

5. e) 0,1 a 0,8 equivalentes de ácido de un ácido dicarboxílico de la fórmula



en la que

$y$  es un número entero por valor de 3 a 13,

y eventualmente

10. f) 0,1 a 0,7 moles de epibromohidrina, de epiclorohidrina, de gliceriodiclorohidrina, de ácido acrílico, de metilolacrilamina o de acrilonitrilo.

15. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 7, caracterizado por seleccionarse también para la composición con que se realiza el tratamiento un producto de reacción 4) a base de 30 a 60% en peso del precondensado aminoplástico 2) y 40 a 70 % en peso del producto de reacción 3), conduciéndose por tanto, el tratamiento del cuero con una composición que contiene preferentemente 20 a 60% en peso del producto de reacción 1), 20 a 70 % en peso del producto de reacción 4) y 2 a 30% en peso del precondensado aminoplástico 2).

25. 9. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización el tratamiento se verifica a temperaturas entre 20 y 50°C, preferentemente a la temperatura ambiente, por inmersión,

riego cepillado ó rociado con la citada solución orgánica, dispersión acuosa ó preferentemente emulsión acuosa, en que la proporción de producto de reacción más precondensado aminoplástico que contiene, en relación al sustrato, es preferentemente de 1 a 10 g por m<sup>2</sup>.

10. Procedimiento para el adobo del cuero.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 Mayo de 1977

p. a.

J A I M E I S E R N

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO