

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

487329

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION	

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

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 28 56 628.1	29 de diciembre de 1.978	Rep. Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06P 3/32, D06P 1/60	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR CUERO CON FLOR.		
71 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. DIETRICH LACH., ROLF STREICHER., Dr. FRANZ FEICHTMAYR.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

La invención se refiere a un procedimiento para teñir cuero con flor, con colorantes aniónicos bajo las condiciones convencionales del proceso de agotamiento, empleando dos sustancias tensioactivas determinadas. Mediante el uso combinado de las dos sustancias tensioactivas se consigue mejorar la igualdad y penetración de color en cueros curtidos catiónicamente (esencialmente al mineral) y intensificar el color en cueros curtidos o recurtidos aniómicamente (curtiente sintético o vegetal).

10 La tintura de cuero con los colorantes aniónicos convencionales plantea los siguientes problemas generales:

En los cueros curtidos exclusivamente o predominantemente con curtientes catiónicos se presentan las dificultades respecto a la igualdad y penetración del teñido en el lado de la flor. Para contrarrestar estas dificultades se usan, en general, los mas diversos agentes auxiliares de igualación y sustancias tensioactivas. En caso de cueros curtidos o recurtidos aniómicamente, el problema reside en la intensidad de color que se puede conseguir, puesto que los centros catiónicos del cuero ya están ocupados por los curtientes aniónicos, de manera que ya no existe una gran afinidad al colorante igualmente aniónico. Este problema se resuelve empleando agentes auxiliares catiónicos. Sin embargo, hasta la fecha no se conoce un agente auxiliar de tintura o proceso de tintura que resuelve ambos problemas simultáneamente y en forma óptima.

Por ejemplo de la patente británica 769 174 se conoce la tintura del cuero con colorantes ácidos en presencia de una variedad de agentes tensioactivos. Para dicho proceso entran en consideración como sustancias tensioactivas, según indica la solicitud de patente alemana B 15 087 IVd/8m, publicada el 13.11.1952, entre 5 muchas otras, también los alcoholes oxetilados o aminas. Pero no hay referencia alguna acerca de una mezcla de ambas sustancias.

Según la patente alemana 667 744, patente británica 705 335 y 10 patente estadounidense 2 893 811 se usan aminas etoxiladas, entre otros, como agentes auxiliares de tintura del cuero. Cuando en este procedimiento no se aplican medidas especiales, p.ej. bombeando intensivamente en baño corto, penetra poco colorante en el cuero, en el lado de la flor. De manera que cuando más 15 tarde aparecen rayas sobre un cuero así teñido, éstas son muy notables, lo que es indeseable.

Según la patente estadounidense 3 334 900, en el teñido de materiales fibrosos, conteniendo nitrógeno se pueden usar después del 20 proceso de impregnación, como agentes auxiliares entre muchas otras combinaciones también la combinación de aminas oxetiladas y alcoholes oxetilados. Sin embargo, no se menciona un ejemplo para esta combinación. En este proceso es preciso que el baño de tintura contenga un 4 hasta 30% de ácidos carboxílicos y que 25 después de la impregnación se almacene el artículo durante 10 mi-

nutos hasta 24 horas en húmedo. De manera que el proceso tiene varias etapas, por lo que requiere mucho tiempo y personal.

La invención tuvo por objeto desarrollar un proceso de tintura simple y un agente auxiliar de tintura para teñir cuero con flor, que resolviese todos los problemas mencionados simultáneamente, a saber que proporcionase a cuero con flor curtido exclusivamente o predominantemente con curtientes catiónicos una buena igualdad y penetración de color y que proporcionase a cuero curtido o recurtido aniónicamente además de la igualdad y penetración de color, tonos intensos.

Esto se consigue con un procedimiento según la reivindicación 1 y las formas de realización especiales indicadas en las reivindicaciones 2 y 3.

Según la invención se obtiene en cada proceso de tintura del cuero con colorantes aniónicos, independientemente de la forma en que se ha curtido el cuero, teñidos iguales que han penetrado profundamente también por el lado de la flor y de tonos intensos, empleando una sola solución de sustancias tensioactivas.

En caso de cuero curtido catiónicamente se puede emplear la mezcla de sustancias tensioactivas antes de usar el colorante o simultáneamente con este. Se prefiere agregarla simultáneamente

con el colorante. En caso de cuero curtido o recurtido aniónica-  
mente, se introduce el colorante, convenientemente, 5 hasta 90  
minutos, preferiblemente 15 hasta 30 minutos antes de agregar  
la mezcla de sustancias tensioactivas.

5

Es sabido que el lado de la flor natural del cuero es más difícil  
de teñir superficialmente o profundamente que el lado de la carne  
o un cuero con flor corregida.

10 En el presente contexto, el término "tintura del cuero" se re-  
fiere a la tintura en el sentido más estricto, a saber el pro-  
ceso donde el colorante es absorbido por la fibra del cuero, y  
no el acabado del cuero con pigmento o el charolado del cuero.

15 Colorantes aniónicos son aquellos con uno o varios radicales de  
ácido, en la mayoría de los casos radicales de ácido sulfónico.  
Según Ullmann, "Enzyklopädie der technischen Chemie", tomo 11,  
página 573, los colorantes aniónicos abarcan las siguientes cla-  
ses de colorantes que se describen en más detalle en las pá-  
20 ginas 574 y 575 y sobre todo en el tomo 4 de esta literatura:  
colorantes ácidos, colorantes sustantivos, colorantes de des-  
arrollo, mordientes y colorantes de complejo metálico. Gracias a  
sus buenas solideces, estos colorantes son los que más se usan  
en la tintura del cuero.

25

Un cuero curtido catiónicamente se ha curtido esencialmente con curtientes minerales. Curtientes minerales constan sobre todo de sales del cromo trivalentes, además también del aluminio y circonio tetravalente.

5

En principio es concebible usar otras sales, p.ej. las del hierro, titanio, cerio y estaño, pero en la práctica no tienen importancia por razones técnicas y económicas. Los curtientes minerales están descritas más detalladamente en Ullmann, tomo 11, páginas 10 604 - 608. También existen curtientes catiónicos sintéticos que se describen en la página 598 de la literatura citada, y curtientes catiónicos, resinosos, a base de dicianodiamida, descritas en la página 602 de la literatura citada. Pero estos curtientes tienen poca importancia en comparación con los curtientes 15 minerales, sobre todo los curtientes crómicos. De manera que para fines prácticos, los términos curtiente "crómico" y curtiente "mineral" son en esencia sinónimos.

Un cuero curtido o recurtido aniómicamente es un cuero que se 20 ha curtido o recurtido con un curtiente vegetal o aniónico, sintético y que contiene más de un 6%, referido al peso seco de la piel, en curtiente vegetal y/o aniónico, sintético.

Los curtientes vegetales son los curtientes más antiguos que se 25 conocen, por lo que en si no es necesario definirlos. Los más

importantes son los extractos de la corteza de diferentes especies de árboles (sobre todo de encina, pino, mimosa, mangle), o de la madera (quebracho, castaño, encina), así como de las hojas y/o pedúnculos (zumaque, gambir), o de los frutos (algarro-  
5 billa, bablah, dividivi, mirabolano o valonea), Estas se describen más detalladamente en Ullmann, tomo 11, páginas 585 - 595.

Los curtientes aniónicos sintéticos constan en esencia de así llamados sintanos, a saber productos de condensación de aromá-  
10 ticos fenólicos y/o sulfonados con formaldehído, habiéndose realizado la sulfonación antes o después de la condensación. Estos condensados se describen en Ullmann, tomo 11, páginas 595 - 600. A esta clase de curtientes pertenecen también los lignino-  
15 sulfonatos descritos en la página 777. Todos estos curtientes tienen en común el que poseen un carácter más o menos marcadamente aniónico, cuya calidad la imparten al cuero cuando se curte o recurte con los mismos (siempre que la cantidad en curtiente usada en la recurtición sea suficiente para este fin, es decir ascienda a más del 6% en peso, referido al peso seco).

20 Como alcoholes con 9 hasta 24, preferiblemente 10 hasta 18 átomos de carbono, oxetilados con 3 hasta 120, preferiblemente 60 hasta 100 unidades de óxido de etileno (grupo a), que son apropiados para ser usados según la invención como sustancias tensioactivas,  
25 pueden mencionarse los productos de oxetilación correspondientes

de alcohol graso natural, alcohol graso sintético oxoalcohol con 9 hasta 11 átomos de carbono, oxoalcohol con 13 hasta 15 átomos de carbono.

5 Como aminas alifáticas, primarias o secundarias con 8 hasta 20, preferiblemente 12 hasta 18 átomos de carbono oxetilados con 6 hasta 80, preferiblemente 9 hasta 30 unidades de óxido de etileno y que son apropiadas para ser usadas según la invención como sustancias tensioactivas, pueden mencionarse los pro-  
10 ductos de oxetilación correspondientes de octilamina, nonilamina, tridecilamina, oleilamina, estearilamina, 2-etilhexilamina y ditridecilamina.

Las condiciones de tintura son las convencionales para procesos de agotamiento, es decir se tiñe en el tambor o aparato  
15 de tintura durante 30 hasta 180 minutos, preferiblemente 60 hasta 120 minutos a 5 hasta 60°C, preferiblemente 20 hasta 50°C, con una longitud de baño de 50 hasta 500%, preferiblemente 100 hasta 200% y una cantidad total de sustancias tensio-  
20 activas (a + b) de 0,3 hasta 3%, preferiblemente 0,5 hasta 2%, referido al peso de rebajado. La relación ponderal del alcohol oxetilado (componente a) a la amina oxetilada (componente b) es de 1:4 hasta 4:1, preferiblemente 1:2 hasta 2:1.

25 La mezcla de sustancias tensioactivas a usar según la invención,

convenientemente, se ofrecerá en el mercado en forma de solución acuosa al 10 hasta 90, preferiblemente 40 hasta 80 por ciento en peso.

- 5 En los siguientes ejemplos, las partes y por cientos se refieren al peso.

Ejemplo 1

10 Dos pedazos de cuero de 100 partes en peso cada uno, cortados de partes adyacentes de un cuero vacuno curtido al cromo de manera convencional, con un grosor de rebajado de 1,5 mm, se bombean durante 60 segundos a 30°C en tambores tipo Wacker llenados con 100 partes de agua, con 2 partes de formiato sódico y 0,5 partes de bicarbonato de sodio. Después de este  
15 tratamiento, el licor de neutralización posee un pH de 4,8. A continuación, se ejuagan los cueros 5 minutos con agua fresca. Después se trata el cuero A a 50°C en un licor de una longitud de un 150%, con 2 partes de una solución acuosa al 70% de la mezcla de sustancias tensioactivas y 1 parte del colorante 4-  
20 cloroanilina —→ ácido 1,8,3,6-aminonaftol-disulfónico ←—  
ácido 4,4'-diaminodifenilamino-2-sulfónico —→ 3-hidroxidifenil-  
amina. La mezcla de sustancias tensioactivas consta de 30 partes de un alcohol graso reaccionado con 80 moles de óxido de etileno, 40 partes de una oleilamina reaccionada con 12 moles  
25 de óxido de etileno y 30 partes de agua. A continuación, se

agregan 4 partes de una emulsión grasa comercial a base de  
aceite de esperma, y el cuero se bombea nuevamente durante 60  
minutos y se acidifica con 0,5 partes de ácido fórmico. Habiendo  
bombeado el cuero otros 20 minutos, se saca del baño y se acaba  
5 de manera convencional.

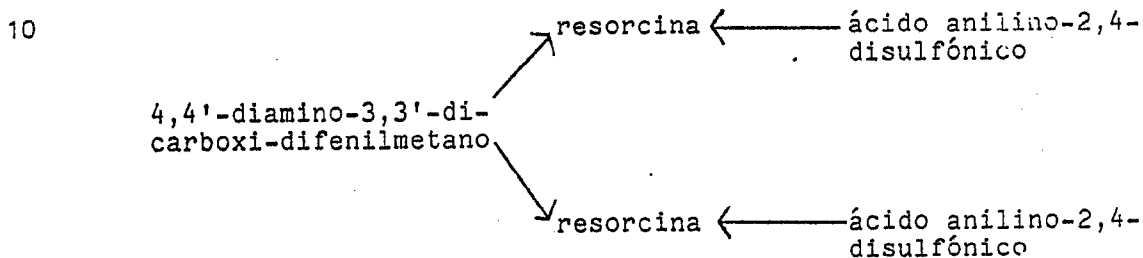
El cuero B se trata igualmente, pero se prescinde de agregar  
la mezcla de sustancias tensioactivas al baño de tintura.

10 Después de haber secado, tratado con serrín y ablandado los  
cueros, se evalúan. La penetración de colorante en el cuero A  
es considerablemente mayor que en el cuero B.

#### Ejemplo 2

15 Dos pedazos de cuero de 100 partes en peso cada uno cortados  
de partes adyacentes de un cuero vacuno curtido al cromo de  
manera convencional, con un grosor de rebajado de 1,5 mm, se  
bombean durante 15 minutos a 40°C en tambores tipo Wacker  
llenados con 200 partes de agua, con 0,2 partes de ácido acé-  
20 tico de 6° Bé y 0,3 partes de tetrasodio-etilendiaminotetra-  
acetato. A continuación, se neutralizan los cueros de ensayo  
en 100 partes de agua con 2 partes de sulfito sódico y 1 parte  
de formiato sódico, bombeando durante 60 minutos a 40°C en  
un tambor tipo Wacker (pH final: 4,9). A continuación, se  
25 bombean los cueros en 30 partes de agua con 6 partes de extracto

de mimosa, 6 partes de extracto de zumaque, 6 partes de un  
curtiente sintético a base de ácido fenolsulfónico, 1 parte de  
formiato sódico, 0,3 partes de tetrasodioetilendiaminotetra-  
acetato y 3 partes de una emulsión grasa comercial a base de  
5 aceite de esperma, durante 90 minutos a 40°C. Luego se lavan  
los cueros recurtidos durante 10 minutos a 50°C con 300 partes  
de agua. Finalmente, se tiñen los cueros a 50°C en 100 partes  
de agua, con 2 partes del colorante que se compone de un complejo  
de cobre 1:1 de



15

Ahora se agrega al baño de tintura para el cuero A la mezcla  
de sustancias tensioactivas indicada en el ejemplo 1, mientras  
que esta mezcla no se agrega al baño de tintura para el cuero B.

20 A continuación, se bombean los cueros todavía 15 minutos y des-  
pués se engrasan y acaban en la forma indicada en el ejemplo 1.

El cuero A resulta más profundamente teñido que el cuero B;  
la igualdad del teñido del cuero A también es excelente.

25

En los ejemplos 3 hasta 6 se procede como en el ejemplo 1, mientras que en los ejemplos 7 hasta 9 se procede en la forma indicada en el ejemplo 2. Los resultados son comparables. Detalles se indican en la siguiente tabla.

5

10

15

20

25

25	20	15	10	5
Ejemplo	mezcla de sustancias tensioactivas a (alcohol) b (amina)	relación ponderal a:b:agua	cantidad de sustancias activas $\frac{a+b}{[partes]}$	colorante
3	alcohol graso natural + 8 OE + 40 moles (8 moles de óxido de etileno)	4:1:3	2,5	complejo de hierro 1:2 de C.I.34905
4	" oleilamina + 120 OE	3:1:4	3	complejo de cromo 1:2 de ácido 4-nitrofenol-6-sulfónico-(2 azo 4)-1-fenil-3-metilpirazol-5-ona
5	oxoalcohol C <sub>13-15</sub> + 12 OE + 40 OE	1:2:6	3	ácido 2-hidroxi-naftalen-6-sulfónico-(1 azo 4)-ácido 2,2'-dimetil-difenilmetano-(4'azo 1)-2-hidroxi-naftalen-6-sulfónico
6	alcohol graso sintético + 25 OE	1:1:6	3	ácido 2-hidroxi-4-fenilaminobenceno-(1 azo 4)-difenilaminosulfónico-ácido 3'-(4'azo 7)-1-amino-8-hidroxi-naftalen-3,6-disulfónico
7	alcohol graso natural + 80 OE	3:1:4	1	doble complejo de cobre de ácido beneno-2,4-disulfónico-ácido (1 azo 6)-1,3-dihidroxibenceno-(4 azo 4)-difenilmetano-3,3'-dicarboxílico-ácido-(4'azo 6)-1,3-dihidroxibenceno-(4 azo 1)-benceno-1,4-disulfónico
8	oxoalcohol C <sub>9-11</sub> + 3 OE + 40 OE	1:1:2	1	ácido 1-(2-metil-fenil-4-sulfónico)-3-metilpirazol-5-ona-ácido-(4 azo 4)-difenilmetano-(4'azo 4)-1-(2-metil-fenil-4-sulfónico)-3-metil-pirazol-5-ona
9	alcohol graso sintético + 18 OE	1:4:8	0,4	C.I. 16 055

ES

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así  
como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse  
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son  
5 susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no  
alteren su principio fundamental.

10

15

20

25

Reivindicaciones

1. Procedimiento para teñir cuero con flor, con colorantes aniónicos en presencia de sustancias tensioactivas en un tambor o aparato de tintura, bajo las condiciones convencionales, de procesos de agotamiento, sin almacenamiento posterior en húmedo, caracterizado porque como agente tensioactivo se usa una combinación de
- 5
- a) un alcohol alifático con 9 hasta 24 átomos de carbono, oxetilado con 3 hasta 120 unidades de óxido de etileno,
- 10 y
- b) una amina alifática primaria o secundaria con 8 hasta 20 átomos de carbono por grupo alquilo, oxetilada con 6 hasta 80 unidades de óxido de etileno,
- 15 en la relación ponderal de a:b de 1:4 hasta 4:1, y en una cantidad total de 0,3 hasta 3%, referido al peso de rebajado.
2. Procedimiento para teñir cuero con flor según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe cuero curtido catiónicamente, que puede contener además del curtiente catiónico hasta un 6%, referido al peso seco, de un curtiente aniónico, y se trata el cuero con la combinación de agente tensioactivo durante 0 hasta 30 minutos antes de tratarlo con el colorante.
- 20
- 25

3. Procedimiento para teñir cuero con flor según la reivindicación 1, caracterizado porque se tiñe cuero curtido o recurtido aniónica-  
mente, y se trata el cuero con la combinación de agente tensioac-  
tivo durante 5 hasta 90 minutos después de haberlo tratado con  
5 el colorante.

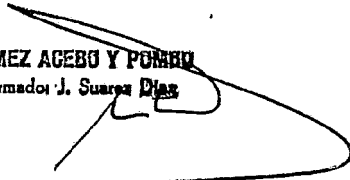
4. Procedimiento para teñir cuero con flor tal y como queda  
sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 12 páginas escritas a máquina por una  
sola cara.

20 DIC. 1970

15 BASF Aktiengesellschaft

J. M. GOMEZ ACEBO Y PARRA  
D. P. Firmado: J. Suarez Diaz



20

25