



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 023**

51 Int. Cl.:

**C14C 9/02** (2006.01)

**C07C 43/11** (2006.01)

**C08G 71/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05752803 .6**

96 Fecha de presentación : **13.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1751318**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54

Título: **Mezclas acuosas que contienen alcoholes alcoxlados y componentes hidrófobos, método para su producción y su empleo.**

30

Prioridad: **17.05.2004 DE 10 2004 024 798**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Erhardt, Rainer;**  
**Pabst, Günther;**  
**Oetter, Günter;**  
**Seitz, Andreas y**  
**Danisch, Peter**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezclas acuosas que contienen alcoholes alcoxilados y componentes hidrófobos, método para su producción y su empleo

La presente invención se refiere a mezclas que contienen como componentes

5 (a) por lo menos dos alcoholes alcoxilados diferentes,

(b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,

(c) por lo menos 20 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla,

10 caracterizadas porque las mezclas exhiben un radio hidrodinámico promedio en el rango de 1 a 200 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz, y porque en dilución acuosa de 1 : 499 (partes de volumen) las mezclas exhiben una transmitancia de por lo menos 80% a una longitud de onda de 400 nm y un espesor de capa de muestra de 1 cm.

Además la presente invención se refiere a un método para la producción de las mezclas acordes con la invención y aplicaciones de las mezclas acordes con la invención.

15 Los agentes engrasantes emulsificables, también nombrados lubricantes, juega un papel importante en la producción de cuero y pieles. Los agentes engrasantes sirven para suavizar el cuero o bien las pieles, para aumentar su blandura y elevar el efecto protector contra humedad, suciedad e influencias químicas indeseadas. En "Bibliothek des Leders", vol. 4, p. 13 (1987) se encuentra un vistazo sobre los agentes engrasantes clásicos. Normalmente los agentes engrasantes comunes en el mercado consisten de grasas naturales modificadas  
20 químicamente, aceites grasos, ceras, resinas y derivados, fracciones de petróleo o sus productos de reacción, ver Herfeld, "Bibliothek des Leders", vol. 4, p. 59 (1987).

En muchos agentes engrasantes, la estabilidad al almacenamiento es un problema esencial. La mayoría de los agentes engrasantes se venden en forma de emulsiones, las cuales se separan después de cierto tiempo de almacenamiento. Para aumentar la estabilidad al almacenamiento y retardar la separación de las emulsiones, se  
25 añaden emulsificantes a las emulsiones. Sin embargo se observa que en muchos casos, por la adición de grandes cantidades de emulsificante, baja el agotamiento.

Otro problema esencial es el, en muchos casos, mejorable agotamiento. Comúnmente el cuero y las pieles se tratan con agentes engrasantes en licores acuosos. Normalmente, después del engrasado los licores acuosos son desechados, y el agente engrasante no consumido tiene que ser depurado en plantas de tratamiento y se causa una  
30 elevada demanda química de oxígeno (DQO) del licor.

Se ha mostrado además que numerosos agentes engrasantes estables al almacenamiento ante todo engrasan muy bien pero después de algún tiempo conducen a la denominada e indeseada la separación de grasa. Esta separación de grasa da al cuero una desventajosa apariencia manchada.

35 Además es deseable que el agente engrasante exhiba una baja fracción de compuestos orgánicos volátiles (bajos COV) y que en el empleo para la producción de por ejemplo cuero para automóviles cause sólo un leve problema de niebla. DIN 75201 o DIN 75201B definen la producción de niebla como la condensación de componentes volátiles evaporados desde la dotación interior del automóvil, sobre las lunas de vidrio como en particular sobre el parabrisas.

De la WO 03/23069 se sabe que ciertas combinaciones de alcanoles o bien alcoholes grasos alcoxilados son muy buenos emulsificantes y son adecuados para el engrasado del cuero. La WO 03/23069 no manifiesta sin embargo  
40 agentes engrasantes estables al almacenamiento.

La DE 197 40 452 manifiesta microemulsiones, que contienen metilésteres de ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres del ácido sulfosuccínico y emulsificantes no iónicos en determinadas relaciones de cantidad, así como su aplicación como agentes lubricantes o agentes suavizantes en el tratamiento de fibras.

Existió también el objetivo de poner a disposición mezclas que no exhibieran las desventajas arriba mencionadas

45 Por consiguiente, al principio se encontraron mezclas definidas.

En lo que sigue (a), (b), (c), (d) y (e) se definieron también como componente (a), componente (b), etc.

- Las mezclas acordes con la invención contienen como componente (a) por lo menos dos, preferiblemente una mezcla de por lo menos dos, preferiblemente por lo menos 3 diferentes alcoholes alcoxilados. Preferiblemente las mezclas acordes con la invención contienen como componente (a) mezclas de por lo menos dos, en particular por lo menos tres alcoholes alcoxilados (a1), (a2) y (a3). De modo particularmente preferido las mezclas acordes con la invención contienen por lo menos un alcohol alcoxilado (a1), por lo menos un alcohol alcoxilado (a2) y por lo menos un alcohol alcoxilado (a3).
- Los alcoholes alcoxilados (a1) son elegidos de entre alcanos  $C_6-C_{14}$ , preferiblemente de entre alcanos  $C_8-C_{12}$ , particularmente preferido alcanos  $C_{10}$ , en cada caso alcoxilados con en promedio (promedio numérico) 4 a 12 equivalentes de óxido de alquileo, preferiblemente en promedio 5 a 10 equivalentes de óxido de alquileo.
- Los alcoholes alcoxilados (a2) son elegidos de entre uno o varios alcanos  $C_{12}-C_{24}$ , preferiblemente uno o varios alcanos  $C_{14}-C_{20}$ , particularmente preferido uno o varios alcanos  $C_{16}-C_{18}$ , el cual está alcoxilado o bien los cuales están alcoxilados con en promedio (promedio numérico) 15 a 40 equivalentes de óxido de alquileo, preferiblemente 20 a 30 equivalentes de óxido de alquileo.
- Los alcoholes alcoxilados (a3) son elegidos de entre uno o varios alcanos  $C_{12}-C_{24}$ , preferiblemente uno o varios alcanos  $C_{14}-C_{20}$ , particularmente preferido uno o varios alcanos  $C_{16}-C_{18}$ , el cual está alcoxilado o bien los cuales están alcoxilados con en promedio (promedio numérico) 50 a 100 equivalentes de óxido de alquileo.
- Preferiblemente los alcoholes alcoxilados (a3) se basan en alcanos  $C_6-C_{14}$  o bien alcanos  $C_{12}-C_{24}$  en cada caso n-alcanos o mezclas de n-alcanos e iso-alcanos; se prefieren particularmente los alcoholes alcoxilados (a3) que se basan en alcanos  $C_{12}-C_{24}$ , en cada caso n-alcanos.
- En el marco de la presente invención se entiende por óxidos de alquileo, óxidos de alquileo  $C_2-C_4$  iguales o diferentes, como por ejemplo óxido de butileno, óxido de propileno y en particular óxido de etileno. Por ejemplo, si para la producción de (a2) se desea emplear diferentes óxidos de alquileo, entonces las unidades de óxido de alquileo en (a2) pueden estar dispuestas en forma de bloque, de forma alternante y preferiblemente de manera aleatoria.
- Debido a la síntesis, los alcoholes alcoxilados arriba enumerados resultan comúnmente en forma de mezclas, donde los componentes de la mezcla resultante se diferencian comúnmente por su grado de alcoxilación. De allí que en el marco de la presente invención se define como grado de alcoxilación al grado promedio de alcoxilación (promedio numérico), que se determina por el experto mediante métodos conocidos como por ejemplo cromatografía de permeación en gel (CPG). En el marco de la presente invención, una mezcla que se forma mediante una síntesis común no es definida como dos alcoholes alcoxilados diferentes.
- Los alcoholes alcoxilados arriba listados (a1), (a2) y (a3) son conocidos como tales y pueden obtenerse según métodos conocidos mediante reacción del o de los alcoholes involucrados, con las cantidades deseadas de óxido de alquileo. Puede catalizarse la reacción mediante adición de pequeñas cantidades de agua y/o hidróxido de metal alcalino.
- Puede producirse el componente (a) mediante mezcla conjunta de por lo menos dos diferentes, en particular por lo menos tres alcoholes alcoxilados (a1), (a2) y (a3). De acuerdo con la invención, de modo particularmente preferido contienen un alcohol alcoxilado (a1), por lo menos un alcohol alcoxilado (a2) y por lo menos un alcohol alcoxilado (a3).
- Las fracciones relativas de (a1), (a2) y (3) pueden elegirse en cualquier margen.
- En una forma preferida de operar, se elige (a) como sigue:
- 20 a 60 % en peso, preferiblemente 25 a 50 y particularmente preferido 28 a 40 % en peso de (a1),
  - 20 a 70 % en peso, preferiblemente 25 a 60 % en peso y particularmente preferido 30 a 45 % en peso de (a2) y
  - 10 a 50 % en peso, preferiblemente 15 a 40 % en peso y particularmente preferido 22 a 32 % en peso de (a3).
- Las mezclas acordes con la invención contienen además por lo menos un componente hidrófobo (b), que es elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas.

5 Son sustancias hidrófobas naturales sintéticas por ejemplo las ceras naturales como por ejemplo cera de abejas, cerina, cera Montana o cera Carnauba, triglicéridos naturales y aceites naturales y grasas naturales como por ejemplo estearina, aceite de Tung, aceite de pescado, aceite de Chaulmoogra, lanolina, cera laca así como sus mezclas, y en particular aceite de huesos, Nitol, aceite de pata como por ejemplo aceite de pata de buey, aceite de sebo, trioleína, aceite de colza, aceite de nuez, aceite de oliva y aceite de ricino.

10 Se eligen por ejemplo sustancias hidrófobas naturales modificadas de entre ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos esterificados con metanol o etanol, en particular metiléster de aceite de colza; aceites naturales oxidados y sulfitados y de aceites naturales oxidados y sulfitados, donde se prefieren los aceites oxidados y sulfitados. Se prefieren particularmente el aceite de colza oxidado y sulfitados y aceite de pescado oxidado y sulfitado y mezclas de las sustancias hidrófobas modificadas antes mencionadas.

Se prefieren los aceites o grasas naturales altamente oxidados y con baja sulfitación, en particular aceite de colza o bien aceite de pescado altamente oxidado y con baja sulfitación.

15 En el sentido de la presente invención se entiende por altamente oxidado que  $\Delta d$ , la diferencia de densidad del aceite o grasa antes y después de la oxidación está en el rango de 0,01 a 0,1, preferiblemente de 0,03 y 0,05. En el sentido de la presente invención se entiende por baja sulfitación que al aceite neutro oxidado o grasa neutra oxidada se hace reaccionar con 2 a 8 % en peso, preferiblemente 3 a 5 % en peso de uno o varios sulfitos, calculados como  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

20 Las sustancias hidrófobas sintéticas adecuadas son elegidas por ejemplo de entre aceites minerales, aceites blancos, aceites de silicona, ceras sintéticas y (co)polímeros hidrofóbicos. Como ejemplos de aceites de silicona se mencionan polidimetilsiliconas con una viscosidad dinámica en el rango de 10 a 700 mPa-s, preferiblemente en el rango de 30 a 500 mPa-s, determinado en cada caso según DIN EN ISO 3219 a 23 °C. Otros aceites de silicona adecuados son por ejemplo polidimetilsiliconas en los cuales se han reemplazado 1 a 50 % molar de los grupos metilo por grupos fenilo o grupos alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ , con una viscosidad dinámica en el rango de 10 a 700 mPa-s, preferiblemente en el rango de 30 a 500 mPa-s, determinado según DIN EN ISO 3219 a 23 °C.

25 Como ejemplos de ceras sintéticas se mencionan las ceras de polietileno o ceras de copolímeros de etileno, como son obtenibles por ejemplo mediante polimerización de etileno por radicales libres o copolimerización por radicales libres de etileno con por ejemplo ácido (met)acrílico o mediante catálisis de Ziegler-Natta. Además se mencionan ceras de poliisobutileno. Además se mencionan mezclas de parafina; por éstas se entiende mezclas de hidrocarburos que exhiben 12 o más átomos de carbono y tienen comúnmente un punto de fusión en el rango de 25 a 45 °C. Las mezclas de parafina pueden formarse por ejemplo en refinerías o instalaciones de craqueo y son conocidos por los expertos como lodo de parafina y cera sasol. Otro ejemplo de ceras sintéticas son los ésteres de ceras Montana.

En el marco de la presente invención los (co)polímeros hidrófobos pueden ser también autoemulsificantes y son elegidos por ejemplo de

35 - copolimerizados no hidrolizados, parcial o cuantitativamente hidrolizados de anhídridos dicarboxílicos  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  etilénicamente insaturados como por ejemplo anhídrido maleico o anhídrido itacónico y  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ,

- Poliisobutenos con un peso molecular  $M_n$  en el rango de 500 a 500.000 g/mol, preferiblemente 1000 a 100.000 g/mol,

40 - copolimerizados no hidrolizados, parcial o cuantitativamente hidrolizados de anhídridos dicarboxílicos  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$  etilénicamente insaturados como por ejemplo anhídrido maleico o anhídrido itacónico y compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno o para-metilestireno,

- copolimerizados aleatorios de compuestos aromáticos como por ejemplo estireno y ácidos carboxílicos  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  etilénicamente insaturados como por ejemplo ácido (met)acrílico,

-copolimerizados de butadieno y estireno,

45 - copolimerizados de bloque de compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno y ácidos carboxílicos  $\text{C}_3\text{-C}_{10}$  etilénicamente insaturados como por ejemplo ácido (met)acrílico,

-copolimerizados, en particular copolimerizados de bloque de isobuteno y óxido de alquileo, en particular óxido de etileno,

50 Las sustancias hidrófobas y en particular las sustancias hidrófobas sintéticas, que son adecuadas como componente (b), definitivamente pueden exhibir propiedades autoemulsificantes. De este modo, son adecuados como

copolímeros hidrófobo por ejemplo copolímeros de  $\alpha$ -olefinas-C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> y anhídrido maleico en una relación molar cualquiera, en particular en una relación molar de 1:1, además ceras oxidadas de polietileno, por ejemplo aquellas con un número ácido en el rango de 1 a 150 mg KOH/g de cera, determinado según DIN 53402.

5 Las mezclas acordes con la invención contienen además agua (c), y concretamente por lo menos 20 % en peso, referido al peso total de la mezcla acorde con la invención, preferiblemente por lo menos 40 % en peso.

10 Las mezclas acordes con la invención se caracterizan porque ellas exhiben un radio hidrodinámico promedio en el rango de 1 a 200 nm, preferiblemente de 10 a 120 nm y particularmente preferido 20 a 75 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz. Para la determinación del radio hidrodinámico promedio puede determinarse el coeficiente particular de difusión según métodos de por si conocidos por el experto y calcular el radio hidrodinámico promedio según la ecuación de Stokes-Einstein.

Las mezclas acordes con la invención exhiben en solución acuosa de 1: 499 (partes de volumen) una transmitancia de por lo menos 80%, preferiblemente de 80 a 95% y particularmente preferido de 85 a 90%, medido a una longitud de onda de 400 nm y un espesor de capa de muestra de 1 cm. La transmitancia se determina fácilmente por ejemplo en espectrómetros UV/Vis comunes en el mercado.

15 En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención pueden exhibir a 20°C una viscosidad dinámica  $\eta$  en el rango de 0,5 a 20 mPa·s, determinado por ejemplo con ayuda de un método de medición dinámica de cilindro.

20 Las mezclas acordes con la invención prueban ser muy estables. Su tendencia a la ruptura es extremadamente baja. También en presencia de soluciones acuosas que contienen sal y en particular frente a agua que contiene iones calcio, denominada agua dura con una dureza de 21° dH y más, ellas permanecen estables. También en presencia de soluciones acuosas de soda, ácido fórmico, sal de Glauber o sales de cromo, ellas permanecen estables.

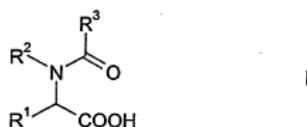
En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención pueden contener

(d) por lo menos un emulsificante iónico o no iónico.

Los emulsificantes iónicos adecuados son elegidos de entre emulsificantes catiónicos, aniónicos y zwitteriónicos.

25 Como emulsificantes (d) pueden emplearse en principio todos los compuestos superficialmente activos en sistemas acuosos, que pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o también zwitteriónica.

Son emulsificantes (d) particularmente bien adecuados los derivados N-acilados de ácido fórmico por ejemplo de la fórmula I



30 en los cuales las variables se definen como sigue:

R<sup>1</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo, en particular metilo; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferido fenilo;

35 R<sup>2</sup> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo; en particular metilo;

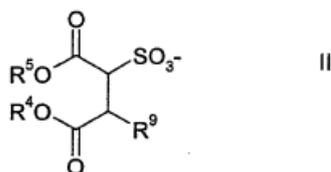
40 El grupo CO-R<sup>3</sup> es derivado comúnmente de ácidos grasos saturados o insaturados. Se entiende por ácidos grasos saturados los ácidos carboxílicos con grupos alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, los cuales pueden ser lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos. R<sup>3</sup> puede ser por ejemplo: n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-octadecilo, n-icosilo.

CO-R<sup>3</sup> puede derivarse de un ácido graso insaturado con 9 a 20 átomos de C y un doble enlace a 5 C-C-, donde los dobles enlaces C-C pueden ser por ejemplo aislados o alílicos, por ejemplo del radical acilo del ácido linoleico, del ácido linolénico, y muy particularmente preferido del ácido oleico.

En una forma de operar de la presente invención se neutralizan todos o por lo menos una cierta parte, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos carboxilo en los derivados N acilados de aminoácidos empleados como emulsificantes. Son adecuados para la neutralización por ejemplo sales básicas como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos como por ejemplo Na o K. Para la neutralización son adecuados además amoniaco, alquilaminas como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y muy particularmente alcanolaminas como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina. Dependiendo del grado de neutralización y el valor de pH, los emulsificantes de la fórmula general I son por consiguiente emulsificantes catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos.

10 Como representantes que son ejemplo para compuestos de la fórmula I se mencionan N-oleilsarcosina, N-estearilsarcosina, N-lauroilsarcosina y N-isononanoilarsosina así como las respectivas sales de etanolamonio, sales de dietanolamonio así como sales de N-metildietanolamonio.

En otra forma de operar de la presente invención los emulsificantes (d) son semiésteres sulfitados de ácido succínico o ésteres sulfitados de ácido succínico de la fórmula general II



15  $R^4$ ,  $R^5$  son iguales o preferiblemente diferentes y elegidos de entre hidrógeno, alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ , ramificados o no ramificados, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, preferiblemente radicales ramificados en la posición  $\beta$ , de la fórmula II a



$(CH_2CH_2O)_x-O-R^8$  o  $[CH(CH_3)CH_2O]_x-O-R^8$ , donde x es un número entero en el rango de 1 a 20,

arilo  $C_6$ - $C_{14}$ , por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, particularmente preferido fenilo;

25  $R^9$  es elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_4$ , metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo y en particular hidrógeno;

30  $R^6$ ,  $R^7$  son iguales o preferiblemente diferentes y elegidos de entre alquilo  $C_1$ - $C_{27}$ , como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo; donde la suma de los átomos C de  $R^6$  y  $R^7$  es de máximo 30. Preferiblemente  $R^6$  tiene dos átomos de C más que  $R^7$ ; se prefieren las combinaciones

$R^6 =$  n-undecilo y  $R^7 =$  n-nonilo,  $R^6 =$  n-dodecilo y  $R^7 =$  n-decilo,  $R^6 =$  n-tridecilo y  $R^7 =$  n-undecilo,  $R^6 =$  n-tetradecilo y  $R^7 =$  n-dodecilo,  $R^6 =$  n-pentadecilo y  $R^7 =$  n-tridecilo.

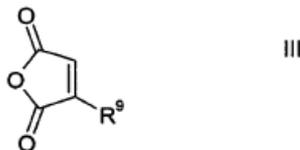
35  $R^8$  es elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_4$  como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, fenilo, orto-toluilo, meta-toluilo, para-toluilo y en particular hidrógeno.

En una forma particularmente preferida de la presente invención, exactamente uno de los radicales  $R^4$  y  $R^5$  es hidrógeno y el otro radical es elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ .

40 En una forma particularmente preferida de la presente invención, se elige una mezcla de varios compuestos por ejemplo de la fórmula II, que pueden diferenciarse por ejemplo porque en el primer compuesto de la fórmula II,  $R^4$  es igual a hidrógeno y  $R^5$  es elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_{30}$  y en el segundo  $R^5$  es igual a hidrógeno y  $R^4$  es elegido de entre alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ .

5 En una forma de operar de la presente invención, todos o por lo menos una cierta parte, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos sulfonilo en los compuestos de la fórmula general II empleados como emulsificante (d), están neutralizados. Para la neutralización son adecuadas por ejemplo sales básicas como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos, como por ejemplo Na o K. Además para la neutralización son adecuados el amoníaco, alquilaminas como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y particularmente preferidas alcanolaminas como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

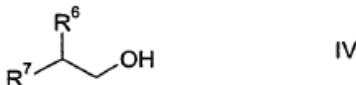
La producción de compuestos de la fórmula II es de por si conocida y descrita en WO 01/68584. Ellas salen bien por ejemplo mediante esterificación sencilla o doble de anhídridos dicarboxílicos de la fórmula general III



con los correspondientes alcoholes, los cuales no tienen que estar puros, seguido de una reacción con disulfito.

En lugar de compuestos puros que contienen azufre, por ejemplo compuestos de la fórmula V que contienen azufre, pueden emplearse mezclas de diferentes compuestos que contienen azufre. Por ejemplo es posible emplear para la esterificación la mezcla conocida como aceite Oxo 135 o aceite espeso Oxo 135 (WO 01/68584).

15 En una forma de operar de la presente invención, las formulaciones empleadas en el método acorde con la invención pueden contener hasta 40 % en peso, preferiblemente hasta 20 % en peso, referido a la formulación, de por lo menos un alcohol de la fórmula IV



donde las variables en las fórmulas III y IV se definen como está arriba.

20 En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención pueden contener

(e) por lo menos un agregado.

En los agregados son de mencionar por ejemplo: taninos, en particular taninos poliméricos como se describe por ejemplo en EP-B 0 891 430, taninos vegetales y taninos sintéticos, descritos por ejemplo en EP-A 0 459 168, y además agentes dispersantes, descritos por ejemplo en EP-A2 0 463 401.

25 En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención están esencialmente libres de alcoholes de bajo peso molecular y glicoles de bajo peso molecular. En el contexto de la presente invención son de mencionar alcoholes de bajo peso molecular, alcoholes con hasta 8 átomos de C, en particular alcanoles con hasta 8 átomos de C y en particular etanol, isopropanol y n-pentanol. En el sentido de la presente invención se entiende por glicoles de bajo peso molecular compuestos con hasta 6 átomos de C y por lo menos dos grupos hidroxilo alcohólicos. Como ejemplos de ello se mencionan etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol, isobutenglicol, 1,3-butanodiol, 1,2-hexanodiol y 1,6-hexanodiol, pero también glicerina, trimetilolpropano e isómeros de 2,3,4-propanotrioles. En el sentido de la presente invención se entiende por esencialmente libre, que las mezclas acordes con la invención contienen menos de 0,1 % en peso, preferiblemente menos de 0,01 % en peso de alcoholes o bien glicoles de bajo peso molecular y en particular en el

30

35 rango de 10 ppm a 0,05 % en peso de alcoholes de bajo peso molecular y glicol juntos, donde los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso total de la mezcla acorde con la invención.

En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención tienen un valor de pH en el rango de 3 a 7, preferiblemente en el rango de 4 a 6.

En una forma de operar de la presente invención, las mezclas acordes con la invención contienen

40 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente 2,5 a 10 % en peso de componente (a),

5 a 50 % en peso, preferiblemente 10 a 40 % en peso de componente (b),

20 a 90 % en peso, preferiblemente 40 a 80 % en peso de agua (c),

0 a 40 % en peso, preferiblemente 1 a 20 % en peso de emulsificante (d) iónico o no iónico,

0 a 50 % en peso, preferiblemente 15 a 30 % en peso de agregados (e),

5 donde los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso total de la mezcla acorde con la invención en cuestión.

Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de mezclas acordes con la invención, en lo que sigue también definido como método de producción acorde con la invención.

10 En una forma de operar del método de producción acorde con la invención se procede de modo que se mezclan conjuntamente

(a) por lo menos una mezcla de por lo menos dos diferentes alcoholes alcoxilados,

(b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,

(d) dado el caso por lo menos un emulsificante iónico o no iónico y

15 (e) dado el caso por lo menos un agregado y a continuación

(c) se añade por lo menos 20 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla,

donde el agua (c) en la adición exhibe una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente en el rango de 80°C a 100°C.

20 Preferiblemente se añade el agua (c) lentamente. En relación con la presente invención, lentamente significa que se añade no más de 1 litro de agua (c), la cual en la adición exhibe una temperatura de por lo menos 70°C, en un período de tiempo de 5 minutos. Comúnmente se evita añadir agua (c), la cual en la adición exhibe una temperatura de por lo menos 70°C, en una porción y dentro de 3 minutos o menos por litro.

25 Después de la adición del agua (c), la cual en la adición exhibe una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente en el rango de 80°C a 100°C, puede dejarse enfriar por ejemplo mediante mezclado hasta temperatura ambiente. También después de la adición de agua (c), la cual exhibe una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente en el rango de 80°C a 100°C, se puede agitar adicionalmente por un período de 5 minutos a 10 horas a una temperatura superior a temperatura ambiente, por ejemplo a 70°C o en particular en el rango de 80 a 100°C y después enfriar a temperatura ambiente.

30 En otra forma de operar del método de producción acorde con la invención se procede por ejemplo de modo que se mezclan mutuamente

(a) por lo menos una mezcla de por lo menos dos diferentes alcoholes alcoxilados,

(b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,

35 (c) por lo menos 20 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso de agua referido al peso total de la mezcla acorde con la invención,

(d) dado el caso por lo menos un emulsificante iónico o no iónico y

(e) dado el caso por lo menos un agregado

40 por ejemplo a temperatura ambiente o una temperatura en el rango de 20 a 50°C, y a continuación se calienta la mezcla así obtenida a una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de por lo menos 80°C a 100°C.

En esta forma de operar del método de producción acorde con la invención puede emplearse agua (c) para el mezclado, la cual exhibe una temperatura cualquiera por ejemplo en el rango de 0 a 100°C. Por razones prácticas, para el mezclado puede emplearse agua (c), la cual exhibe una temperatura en el rango de 10 a 30°C.

5 Subsecuentemente al calentamiento a una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de por lo menos 80°C a 100°C, se puede, dado el caso bajo agitación adicional, mantener la mezcla por un período de tiempo de varios minutos a 24 horas, preferiblemente por lo menos una hora a 8 horas, a una temperatura de por lo menos 70°C y después enfriar nuevamente hasta temperatura ambiente.

En otra forma de operar del método de producción acorde con la invención, se procede por ejemplo de modo que se mezclan mutuamente

- 10 (a) por lo menos una mezcla de por lo menos dos alcoholes alcoxilados diferentes,
- (b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, modificadas naturales y sintéticas,
- (c) por lo menos 20 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla acorde con la invención, la cual contiene
- 15 (d) dado el caso por lo menos un emulsificante iónico o no iónico
- (e) dado el caso por lo menos un agregado,

por ejemplo a temperatura ambiente o una temperatura en el rango de 20 a 50°C, y a continuación se calienta la mezcla así obtenida hasta una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de por lo menos 80°C a 100°C.

20 En esta forma de operar del método de producción acorde con la invención, para el mezclado puede emplearse dado el caso por lo menos un emulsificante (d) iónico o no iónico y dado el caso por lo menos un agua (c) que contiene agregado, la cual exhibe una temperatura cualquiera por ejemplo en el rango de 0 a 100°C. Por razones prácticas para el mezclado puede emplearse agua (c), la cual exhibe una temperatura en el rango de 10 a 30°C.

25 Subsecuentemente al calentamiento a una temperatura de por lo menos 70°C, preferiblemente a una temperatura en el rango de por lo menos 80°C a 100°C, puede mantenerse, dado el caso bajo agitación, la mezcla por un período de tiempo de varios minutos hasta 24 horas, preferiblemente por lo menos una hora a 8 horas, a una temperatura de por lo menos 70°C y después enfriarse nuevamente a temperatura ambiente.

30 Otro objetivo de la presente invención es el empleo de mezcla o mezclas acordes con la invención que son producidas según el método de producción acorde con la invención, para la producción de cuero o pieles. Otro objetivo de la presente invención es un método para la producción de cuero o pieles mediante el empleo de mezclas acordes con la invención o bien mezclas obtenidas según el método de producción acorde con la invención, en lo que sigue también denominado método de engrasado.

35 Para la ejecución del método de engrasado acorde con la invención, se trata el cuero o pieles en un licor acuoso corriente antes, durante o después del poscurtido con por lo menos una mezcla empleada de acuerdo con la invención. El método de engrasado acorde con la invención puede ser ejecutado una vez o repetidamente. Los cueros que van a ser engrasados pueden haber sido producidos según cualquier método, por ejemplo mediante curtido mineral, en particular curtido al cromo, o mediante curtido por polímeros, curtido con taninos sintéticos, curtido con resinas, curtido con sustancias vegetales para el curtido o también curtido con combinaciones de las sustancias para el curtido antes mencionadas.

40 En una forma de operar del método de engrasado acorde con la invención se añade en una o varias porciones al cuero que va a ser engrasado o a los cueros que van a ser engrasados, por lo menos una mezcla acorde con la invención. Preferiblemente el tamaño del licor puede ser de 50 a 2000 % en peso, preferiblemente 100 a 400 % en peso, referido al peso del cuero inmediatamente después de doblado o bien al peso húmedo de la piel.

45 En general, se conduce el método de engrasado acorde con la invención de modo que el cuero que va a ser engrasado o bien las pieles que van a ser engrasadas son colocados en recipientes adecuados, por ejemplo en barricas, en particular en barricas giratorias con piezas internas. También son posibles otros métodos del mezclado conocidos por los expertos.

Como temperatura para el método acorde con la invención pueden elegirse temperaturas en el rango de 20 a 65°C, preferiblemente 30 a 60°.

5 En general, las condiciones de presión del método acorde con la invención no son críticas. Preferiblemente se trabaja a presión normal (1 atm), pero también se puede trabajar a presión reducida como por ejemplo 0,5 a 0,99 atm o a presión elevada como por ejemplo 1,01 a 2 atm.

Como valor de pH al comienzo del método de engrasado acorde con la invención puede ajustarse un valor de pH en el rango de 4 a 8, preferiblemente 4,5 a 8. Al final del método de engrasado acorde con la invención puede bajarse el valor de pH mediante adición de un ácido, por ejemplo ácido fórmico hasta un valor de pH de 3 a 5.

10 En general el método de engrasado acorde con la invención es terminado después de un tiempo de 20 minutos a 24 horas, preferiblemente 30 minutos a 12 horas. Cuando se ejecuta de modo repetido el método de engrasado acorde con la invención, entonces en el marco de la presente invención se habla de etapas de engrasado acordes con la invención.

15 Por etapa de engrasado acorde con la invención o bien en el método de engrasado acorde con la invención, puede emplearse por ejemplo 0,1 a 20 % en peso, en particular 0,5 a 15 % en peso de mezcla acorde con la invención, referido al peso del cuero inmediatamente después de doblado que va a ser tratado o bien el peso húmedo de la piel que va a ser tratada.

Durante el método de engrasado acorde con la invención pueden añadirse al licor colorantes comunes para cuero. Como ejemplo entran en consideración ácidos, colorantes de anilina directos o básicos, los cuales pueden ser empleados en cantidades comunes en la curtiduría.

20 Si se desea llevar a cabo el método de engrasado acorde con la invención en combinación con el poscurtido, entonces puede trabajarse con cualquiera de las sustancias de curtido comunes en la curtiduría, por ejemplo sustancias minerales de curtido, en particular sustancias de curtido al cromo, o sustancias poliméricas de curtido, taninos sintéticos, sustancias de curtido por resinas, sustancias vegetales de curtido o combinaciones de las sustancias de curtido antes mencionadas, las cuales pueden ser añadidas por separado o conjuntamente con la  
25 mezcla acorde con la invención.

Se observa que los agotamientos de las mezclas acordes con la invención son óptimos; los licores residuales (aguas residuales), que permanecen después del ejercicio del método de engrasado acorde con la invención y comúnmente son depurados, tiene una reducida demanda química de oxígeno.

30 Como es común en la técnica de curtiduría, a continuación del método de engrasado acorde con la invención pueden acondicionarse los cueros o pieles engrasados de acuerdo con la invención.

Los cueros y pieles obtenidos según el método de engrasado acorde con la invención, en lo que sigue denominados también como cueros y pieles engrasados de acuerdo con la invención, se distinguen por particularmente buenas propiedades de sensación al tacto, muy bajos valores de espumado y agradables propiedades mecánicas.

35 Otro objetivo de la presente invención es el empleo de cuero engrasado de acuerdo con la invención para la producción de piezas de ropa como chaquetas, abrigos, zapatos y en particular botas. Otro objetivo de la presente invención es el empleo de cuero engrasado de acuerdo con la invención para la producción de muebles y partes de muebles, por ejemplo sofás de cuero, sillas de cuero, descansabrazos para las sillas, sillones o sofás o bancos. Otro objetivo de la presente invención es el empleo de cueros engrasados de acuerdo con la invención para la producción de partes de autos, por ejemplo asientos de autos, partes de tableros de instrumentos y partes de revestimientos  
40 internos, por ejemplo en puertas de autos.

La invención es ilustrada mediante ejemplos de trabajo.

Comentarios generales:

45 Las determinaciones del radio hidrodinámico promedio ocurrieron con un goniómetro láser de la compañía ALV-Laser GmbH, Langen (modelo ALV/SP-86). Como fuentes de luz actúa un láser He-Ne (modelo LHRP-3501 de Laser2000) con una longitud de onda de 633 nm y una salida de 35 mW. Para la detección se empleó un detector AQ ALV/fotodiodo Avalanche de alta eficiencia cuántica/alto desempeño conectado con potenciador dinámico y estático ALVI. Un termostato (MWG Lauda modelo RK 20) mantuvo la temperatura de la muestra a 23°C.

En la medición por medio del espectroscopio de correlación de fotones se obtuvo el radio hidrodinámico

$$r_H = \frac{kT}{6\pi\eta\langle D \rangle_z}$$

donde  $kT$  representa la energía térmica,  $\eta$  representa la viscosidad dinámica y

$$\langle D \rangle_z = \frac{\int D(r)m^2(r)dr}{\int m^2(r)dr}$$

( $m(r)$ ): masa de una partícula de radio  $r$  el promedio Z del coeficiente de difusión  $D(r) = \frac{kT}{6\pi\eta r}$ .

- 5 El ancho de la distribución fue indicado mediante el "coeficiente de variación" (CV); este es la desviación estándar normalizada con el valor promedio referida a la intensidad o promedio Z:

$$CV = \left[ \frac{\langle D^2 \rangle_z - \langle D \rangle_z^2}{\langle D \rangle_z^2} \right]^{1/2}$$

(I) Producción de mezclas acordes con la invención y mezclas de comparación

I.1. Producción de mezclas acordes con la invención Z1

- 10 En un recipiente de 1 litro con agitación con dispositivo de calentamiento se mezclaron:

7,50 g n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-H

7,50 g n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-H

250 g de metiléster de aceite de colza (B1) con una viscosidad dinámica de 4,5 mPa·s, medidas según DIN EN ISO 3219 a 23 °C.

- 15 La mezcla así obtenida se calentó a 85°C. A continuación se añadieron gota a gota en un intervalo de tiempo de 15 minutos 250 g de agua destilada que exhibía una temperatura de 80°C y durante la adición se agitó fuertemente (20.000 revoluciones/minuto). Se agitó fuertemente por otros 30 minutos y se enfrió a continuación en baño de hielo hasta temperatura ambiente. Se obtuvo la mezcla acorde con la invención Z1.

I.2. Producción de la mezcla acorde con la invención Z2

- 20 En un recipiente de 1 litro con agitación con dispositivo de calentamiento se mezclaron:

2,30 g n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>25</sub>-H

2,08 g n-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>7</sub>-H

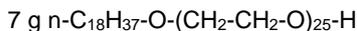
1,62 g n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>80</sub>-H

240 g de un componente hidrófobo B2, el cual fue producido como sigue:

- 25 Se oxidó con aire primero una muestra de aceite de ceniza y aceite de colza (relación en peso 40 : 60), hasta que se alcanzó una diferencia de densidad  $\Delta d$  de 0,1, y después se hizo reaccionar con 8 % en peso de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, referido a la suma de la mezcla no oxidada de aceite de ceniza y aceite de colza.

- 30 La mezcla así obtenida fue calentada a 85°C. A continuación se añadieron gota a gota en un intervalo de tiempo de 5 horas 360 g de agua destilada que exhibía una temperatura de 80°C, y se agitó durante la adición. Se agitó por 30 minutos adicionales y se enfrió a continuación en un baño de hielo hasta temperatura ambiente. Se obtuvo la mezcla acorde con la invención Z2.

I.3. Producción de mezcla de comparación V3



240 g de un componente hidrófobo B3, el cual fue producido como sigue:

5 Se oxidó primero una mezcla de aceite de cendra y aceite de colza (relación en peso de 40 : 60), hasta que se alcanzó una diferencia de densidad  $\Delta d$  de 0,1, a continuación se añadió 9 % en peso (referido a la suma de masas de aceites de cendra y colza) de una mezcla de grasa de coco-monoetanolamina y anhídrido maleico (relación en peso de 70: 30) y y después se hizo reaccionar con 12 % en peso de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , referido a la suma de aditivos.

A continuación se diluyó bajo agitación la mezcla así obtenida con 360 g de agua destilada que tenía una temperatura de 20°C. Se obtuvo la mezcla de comparación V3.

10 II. Determinación de transmitancia y radio hidrodinámico promedio

Se determinó en cada caso del radio hidrodinámico promedio y la transmitancia de Z1, Z2 y V3.

Se midió la transmitancia en cada caso a 400 nm y una dilución acuosa de 1:499 (fracción de volumen) a un espesor de capa de muestra de 1 cm. En la tabla 1 se evidencian los resultados.

Tabla 1: Propiedades de Z1, Z2 y V3

Muestra	Radio hidrodinámico promedio [nm]	Transmitancia [%]	Valor de pH
Z1	20	n.d.	4,8
Z2	61	90	5,1
V3	220	75	5,6
n.d. No determinado			

15

III. Ejemplos de aplicación

III.1. Producción de cuero para automóviles

20 Cuando no se indica de otro modo, los datos en % en peso se refieren en cada caso al peso del cuero inmediatamente después de doblado. En todas las operaciones el recipiente giraba aproximadamente 10 veces por minuto, cuando no se indica de otro modo.

25 En un recipiente rotatorio de 50 litros con estructuras internas se añadieron a 2,5 kg de cuero de vaca curtido al cromo (*wet blue*) con una fuerza de plegado de 1,1 a 1,3 mm, 100 % en peso de agua a una temperatura de 35°C, 2 % en peso de agente dispersante 3 de EP 0 463 401 A2 y 1,6 % en peso de formiato de sodio y después de media hora 0,3 % en peso de  $\text{NaHCO}_3$ . Después de 15 minutos se añadieron 0,6 % en peso de  $\text{NaHCO}_3$  y se desacidificó a 35°C por un intervalo de tiempo de 60 minutos de modo que se ajustó un valor de pH de 4,9. A continuación se lavó el cuero con agua, se añadió 80 % en peso de agua y 2 % en peso de agente dispersante 3 de EP 0 463 401 A2. Se batanó por 20 minutos; se ajustó el valor de pH a 5,8.

Después se añadió 0,6 % en peso de polimerizado con los siguientes datos característicos:

30 Solución acuosa de polímero al 30 % en peso, parcialmente neutralizada con NaOH; homopolímero del ácido metacrílico,  $M_n$  aproximadamente 10.000; valor K según Fikentscher: 12, viscosidad de la solución al 30 % en peso: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), valor de pH 5,1. Se hizo curtido adicional por 30 minutos.

35 Después se añadió 2 % en peso de sustancia sulfónica de curtido de EP-B 0 459 168, ejemplo K1 y se agregó 5 % en peso de sustancia vegetal de curtido, extracto de mimosa, obtenible comercialmente de BASF Aktiengesellschaft. Se continuó el tratamiento por un período de tiempo de una hora.

Después se añadió 1 % en peso de una mezcla colorante negra, la cual esta compuesta como sigue:

70 partes en peso de colorante negro según WO 98/41581, ejemplo 2.2 y

30 partes en peso de negro ácido 194 (complejo de cromo), Colour Index 194.

5 Se añadió 80 % en peso de agua, se calentó a 55°C y se agregó mezcla acorde con la invención según la tabla 2 o mezcla de comparación. Después de 60 minutos se ajustó con ácido fórmico a un valor de pH de 3,7.

Finalmente se evacuó el licor y se determinó el valor DQO. Se lavó el cuero dos veces con agua, se secó y se acondicionó como es común en la curtiduría. Se obtuvo el cuero acorde con la invención 3.1 a 3.2 o bien el cuero de comparación V3.3 según la tabla 2.

Las propiedades técnicas de aplicación del cuero obtenido se tienen de la tabla 2.

10 Tabla 2: Propiedades técnicas de aplicación de cuero 3.1 a 3.2 (acorde con la invención) y cuero de comparación V3.3

Cuero	Mezcla empleada	Blandura	Suavidad	Valor DQO del agua residual [mg O <sub>2</sub> /l]
3.1	Z1	Muy bueno	Bueno	6.690
3.2	Z2	Muy bueno	Muy bueno	8.900
V3.3	Z3	Bueno	Bueno	24.000

## REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene como componentes
- (a) por lo menos dos alcoholes alcoxilados diferentes,
- 5 (b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,
- (c) por lo menos 20 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla,
- 10 caracterizadas porque las mezclas exhiben un radio hidrodinámico promedio en el rango de 1 a 200 nm, determinado mediante dispersión dinámica de luz, y porque en dilución acuosa de 1 : 499 (partes de volumen) las mezclas exhiben una transmitancia de por lo menos 80% a una longitud de onda de 400 nm y un espesor de capa de muestra de 1 cm.
2. Mezclas según la reivindicación 1, caracterizadas porque como componente (a) contienen una mezcla de por lo menos tres diferentes alcoholes alcoxilados.
3. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas porque los alcoholes alcoxilados (a) son elegidos de entre
- 15 (a1) alcanoles C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, alcoxilados con 4 a 12 equivalentes de óxido de alquileo,
- (a2) uno o varios alcanoles C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, alcoxilados con 15 a 20 equivalentes de óxido de alquileo,
- (a3) uno o varios alcanoles C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, alcoxilados con 50 a 100 equivalentes de óxido de alquileo.
4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque por lo menos un componente hidrófobo es elegido de entre grasas naturales y aceites naturales, grasas o bien aceites naturales con bajo nivel de sulfitado y altamente oxidados, aceites minerales, aceites blancos, aceites de silicona, ceras sintéticas y (co)polímeros hidrófobos.
- 20 5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque contiene
- (c) por lo menos 40 % en peso de agua, referido al peso total de la mezcla.
6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque contiene
- 25 (d) por lo menos un emulsificante iónico o no iónico.
7. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque contiene
- (e) por lo menos un agregado.
8. Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque ellas están esencialmente libres de alcoholes de bajo peso molecular y de glicoles de bajo peso molecular.
- 30 9. Método para la producción de mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se mezclan mutuamente
- (a) por lo menos dos diferentes alcoholes alcoxilados,
- (b) por lo menos un componente hidrófobo elegido de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,
- 35 (d) dado el caso por lo menos un emulsificante iónico o no iónico y
- (e) dado el caso por lo menos un agregado y a continuación
- (c) se añade por lo menos 20 % en peso de agua referido al peso total de la mezcla, donde el agua exhibe durante la adición una temperatura de por lo menos 70°C.

10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque durante la adición del agua exhibe una temperatura en el rango de 80°C a 100°C.

11. Método para la producción de mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se mezclan mutuamente

- 5 (a) por lo menos dos diferentes alcoholes alcoxilados,
- (b) por lo menos una sustancia hidrófoba seleccionada de entre sustancias hidrófobas naturales, naturales modificadas y sintéticas,
- (c) por lo menos 20 % en peso de agua referido al peso total de la mezcla,
- (d) dado el caso por lo menos un emulsificante iónico o no iónico y
- 10 (e) dado el caso por lo menos un agregado
- y a continuación se calientan a una temperatura de por lo menos 70°C.

12. Método según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque como componente (a) se añade una mezcla de por lo menos 3 alcoholes alcoxilados.

13. Empleo de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 8 o de mezclas producidas según un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, para la producción de cuero o pieles.

14. Método para la producción de cuero o pieles mediante aplicación de mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 8 o mezclas producidas según un método acorde con una de las reivindicaciones 9 a 12.