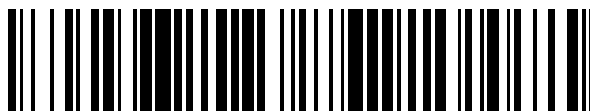


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 108**

51 Int. Cl.:
C14C 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03704668 .7**

96 Fecha de presentación: **20.02.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1478785**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **AGENTES ENGRASANTES BAJOS EN COV, SU EMPLEO EN LA PRODUCCIÓN Y/O TRATAMIENTO DE CUERO Y PIELES, ASÍ COMO EL CORRESPONDIENTE MÉTODO DE PRODUCCIÓN O DE TRATAMIENTO.**

30 Prioridad:
21.02.2002 DE 10207277

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.02.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
LUNKWITZ, Ralph;
SEITZ, Andreas y
PABST, Gunther

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 375 108 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

Agentes engrasantes bajos en COV, su empleo en la producción y/o tratamiento de cuero y pieles, así como el correspondiente método de producción o de tratamiento.

5 La presente invención hace referencia a agentes engrasantes bajos en COV, su empleo en la producción y/o tratamiento de cuero y pieles así como método para la producción y/o tratamiento de cuero y pieles con los agentes engrasantes acordes con la invención.

10 Los agentes engrasantes sirven en la producción de cuero para el suavizado del mismo, para aumentar su suavidad y estabilidad y para el efecto protector contra humedad, suciedad e influencias químicas exteriores (ver H. Herfeld, "Bibliothek des Leders" 1985, volumen 4, p. 13 y siguientes). Los agentes engrasantes comunes en el comercio consisten por regla general en sustancias engrasantes, como grasas nativas, aceites nativos, ceras, resinas y sus derivados y/o fracciones de petróleo y sus subproductos, y productos tipo cera como "grasa de lana", en forma cruda, purificada y/o preparada (lanolina) (ver H. Herfeld, "Bibliothek des Leders" 1985, volumen 4, p. 59 y siguientes). En caso de desearse, las sustancias engrasantes pueden ser modificadas químicamente, es decir estar presentes en una estructura química modificada.

15 Por regla general, la modificación química de las sustancias engrasantes consiste en que los dobles enlaces presentes en estas sustancias son sometidos por lo menos parcialmente a reacciones de adición o reacciones de oxidación. Las modificaciones ejecutadas frecuentemente consisten por ejemplo en la adición de sulfitos, mediante los cuales se incorporan grupos ácido sulfónico en la sustancia engrasante, o en la oxidación con aire con lo cual se introducen funciones oxígeno y tienen lugar parcialmente también oligomerizaciones. También son posibles hidrólisis (parciales) de las grasas, transesterificaciones y reacciones similares de modificación.

25 Estas modificaciones químicas hacen posible adaptar de modo óptimo propiedades técnicas de aplicación relevantes de las sustancias engrasantes como hidrofilia, hidrofobicidad, solubilidad, poder de dispersión, propiedades de penetración y anclaje, propósitos especiales de uso o bien las exigencias del usuario. En particular la tapicería en cuero para autos de alto valor tiene que llenar determinados criterios. Es esencial por un lado la suavidad del cuero, por otro lado la estabilidad frente a la luz y el calor y finalmente el denominado comportamiento al nublado.

30 La norma del estándar DIN 75201 define "nublado" como la condensación de componentes evaporados del equipamiento interno del automóvil como la tapicería de autos en los cristales de vidrio, en particular en los parabrisas. Esto puede conducir a una vista defectuosa a través del parabrisas, en particular en la conducción nocturna, y con ello a un riesgo de seguridad. Según la DIN 75201 el comportamiento al nublado del cuero es caracterizado mediante un método gravimétrico y uno reflectométrico.

35 Por ello, para impedir el nublado es deseable disminuir la fracción de compuestos orgánicos, que pueden escapar nuevamente del cuero tratado después del procesamiento ("compuestos orgánicos volátiles"). Sin embargo, a veces es difícil evitar el empleo de compuestos orgánicos como solventes. Entonces para asegurar una buena distribución del agente engrasante sobre el cuero, frecuentemente se diluye con un solvente el agente engrasante para la aplicación. A partir del estado de la técnica se conocen algunas posibilidades para evitar este problema.

40 De este modo, en la EP-A 0 498 634 se recomiendan polímeros especiales para la producción de cuero con denominadas propiedades "de bajo nivel de nublado". Para ello las dispersiones acuosas empleadas en el tratamiento del cuero son esencialmente libres de solventes orgánicos y contienen un copolímero anfifílico. Este copolímero consiste en una fracción predominante de por lo menos un monómero hidrófobo y una fracción pequeña de por lo menos un monómero hidrófilo. El tratamiento del cuero con estas dispersiones conduce, mediante una prueba gravimétrica según DIN 75201, a buenos resultados. No se describieron las investigaciones reflectométricas.

45 La producción de éstos copolímeros anfifílicos ocurre preferiblemente mediante polimerización en emulsión en solución acuosa. Debido a las diferentes características hidrofílicas del monómero que va a ser empleado, surgen sin embargo problemas naturales en el comportamiento de copolimerización. En casos extremos, esto puede conducir a que los monómeros formen de manera no deseada en cada caso homopolimerizados. Otra consecuencia de la de por sí desfavorable relación de solución es un costoso procesado posterior para la destrucción del monómero que no reaccionó. Además, para alcanzar una buena estabilidad a la emulsión es necesario añadir una cantidad notable de un emulsificante, (en los ejemplos listados se empleó laurilsulfato), lo cual puede conducir a problemas con las aguas residuales en el procesamiento del cuero.

50 En la EP-B 0 466 392 se describe un método para la producción de polímeros, que contienen tanto grupos hidrófobos laterales como también grupos hidrofílicos laterales alcoxilados. Tales polímeros son obtenidos llevando a cabo reacciones de producción de derivados después del verdadero proceso de polimerización, conocido por los expertos. De este modo se producen, mediante polimerización convencional, preferiblemente polímeros a partir de

monómeros simples, como acrilamida y/o ácido acrílico y después se forma el derivado con una mezcla de aminas primarias o sea hidrófobas o bien aminas primarias o secundarias alcoxiladas. Los polímeros descritos son empleados como agentes espesantes y disolventes de la suciedad. No se describe su empleo en el tratamiento de cuero.

5 En el método según la WO 98/10103 se producen agentes engrasantes poliméricos mediante polimerización de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o sus cloruros de ácido y/o sus anhídridos con otros monómeros solubles en agua que pueden ser copolimerizados y con monómeros insolubles en agua que pueden ser copolimerizados, y
10 subsiguiente reacción de los polímeros así obtenidos con aminas. Según DIN 75201 B (prueba gravimétrica) para cueros que fueron tratados con estos agentes engrasantes poliméricos se encuentran valores de nublado de 1,2 mg o bien 1,5 mg. Los cueros tratados con los productos de comparación Magnopal® SOF (agente engrasante polimérico bajo en nublado de la Stockhausen GmbH & Co. KG) y Chromopol® LFC (agente engrasante bajo en nublado a base de aceites de pescado de la Stockhausen GmbH & Co. KG) alcanzan valores de nublado de 3,9 mg o bien 3,5 mg. Los valores reflectométricos según DIN 75201 A del agente engrasante polimérico son 51% o bien 55%, los de los productos de comparación 34% o bien 40%.

15 También en la US 5,348,807 se describe un método, en el cual se emplean como agentes engrasantes bajos en nublado en ausencia de solvente, los copolímeros anfífilicos elegidos, consistentes en una fracción predominante hidrófoba y una fracción pequeña de grupos constituyentes hidrofílicos. Para la producción de éstos polímeros se emplean como monómeros hidrofílicos ésteres con sustitución ácida o básica de ácidos carboxílicos insaturados, como por ejemplo sulfatoetil(met)acrilato o dimetilaminoetil(met)acrilato. Como monómeros hidrófobos sirven por
20 ejemplo alquenos de cadena larga o ésteres de ácido (met)acrílico de alcanos C_4 a C_{12} o vinilésteres de ácidos carboxílicos C_4 a C_{12} . Las sustancias dan buenos valores de nublado; sin embargo faltan datos sobre el agotamiento del baño.

También por este método ocurre la producción de los copolímeros anfífilicos, preferiblemente mediante polimerización en emulsión acuosa. Sin embargo, debido a las diferentes características hidrofílicas de los
25 monómeros que van a ser empleados, esto conduce a los problemas ya mencionados en la discusión de la EP-A 0 498 634.

En la EP-B 0 753 585 se describe un tratamiento superficial de baja condensación en cuero para muebles, en el cual aceites nativos especialmente tratados, que exhiben menos de 3% de componentes ácido graso con menos de 16
30 átomos de C, actúan como base para agentes engrasantes. Los aceites nativos empleados son aceites de granos de soja, aceite de sebo, aceite de cártamo y aceite de girasol. Los mencionados aceites nativos son destilados primero, para eliminar los componentes no deseados de bajo peso molecular y a continuación se hace reaccionar con hidrogenosulfito o hidrogenosulfato, para mejorar la capacidad de emulsificar. Después se emulsifican y emplean los aceites que tienen (parcialmente) grupos funcionales.

Para evitar el empleo de solventes orgánicos para la distribución del agente engrasante, según la DE-A 101 43
35 949.0 no publicada previamente, quien hace la inscripción de la misma emplea una mezcla especial de emulsificantes, que incluye tres componentes A, B y C. Para esto, el componente A es un alcohol C_6 a C_{14} alcoxlado con 4 a 12 unidades AO, o una mezcla de varios de tales alcanos, el componente B es una mezcla de alcoholes grasos C_{12} - C_{24} alcoxlados con 15 a 40 unidades de AO y el componente C es una mezcla de alcoholes grasos C_{12} - C_{24} alcoxlados con 50 a 100 unidades de AO. Las unidades AO son de modo conveniente elementos estructurales
40 de óxido de alquileo con 2 a 4, preferiblemente con 2 a 3 átomos de C. Los elementos estructurales de las cadenas de poliéter pueden ser todos iguales o diferentes y -en tanto sean distintos- pueden estar dispuestos de manera aleatoria o en bloque. La fracción en peso de los componentes en la mezcla de emulsificante es para el componente A: 20 a 60, preferiblemente 25 a 50, en particular 28 a 40 % en peso, para el componente B 20 a 70, preferiblemente 25 a 60, en particular 30 a 45 % en peso y para el componente C 10 a 50, preferiblemente 15 a 40, en particular 22 a
45 32 % en peso del peso total de la mezcla.

Es objeto de la presente invención poner a disposición un agente engrasante, que evite de manera amplia las desventajas del estado de la técnica. El cuero tratado con este agente engrasante debería ser bajo en COV y dado el caso exhibir sobresaliente estabilidad frente a la luz y calor.

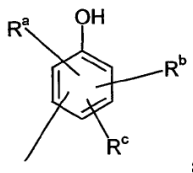
El objeto es solucionado de acuerdo con la invención mediante un agente engrasante que incluye

50 A) por lo menos un aceite nativo modificado,

así como

B) por lo menos un estabilizante L_nR

donde L- representa



con R^a = H o metilo, R^b = metilo, etilo o tert-butilo,

R^c = metilo, tert-butilo, ciclohexilo o metilciclohexilo,

5 R representa un radical hidrocarburo C₃ a C₃₀ n-valente, saturado o insaturado, lineal alifático, o C₄ a C₃₀ alifático ramificado o C₄ a C₃₀ o (hetero)cicloalifático o C₄ a C₃₀ o (hetero)aromático, dado el caso sustituido con grupos carbonilo, alquilcarbonilo, alquilcarbamoilo y/o alcocarbonilo y/o que contiene unidades O-, N(H)- y/o S-,

y n es un número entero de 1 a 10,

10 donde el estabilizante L_nR exhibe en total por lo menos 20 átomos de C, en particular en total por lo menos 28 átomos de C, y

en el caso de n = 2: -R- también representa -S-, -O-, -N(H)-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -CH(C₂H₅)- o -C(CH₃)₂.

15 En el marco de la invención, se entiende por "radicales hidrocarburo C₄- a C₃₀ (hetero)cicloalifáticos" anillos de hidrocarburos C₄- a C₃₀ saturados, mono o polivalentes, en los cuales dado el caso se reemplazan grupos metileno -CH₂- por -O-, -N(H)- y/o -S-, y los cuales portan dado el caso uno o varios radicales alquilo lineales C₁- a C₁₀, puentes alquileo lineales C₁- a C₁₀, radicales alquilo ramificados C₃- a C₁₀ y/o puentes alquileo C₃- a C₁₀ ramificados, los cuales dado el caso son insaturados una o varias veces. En el marco de la invención se entiende también por radicales hidrocarburo (hetero)cicloalifáticos C₄- a C₃₀, lactonas y lactamas así como derivados de urea dado el caso sustituidos con uno o varios radicales alquilo C₁- a C₁₀ lineales saturados, mono o poliinsaturados y/o

20 radicales alquilo C₃- a C₁₀ ramificados. En el concepto se incluyen tanto sistemas anulares mono- como también policíclicos, en particular sistemas anulares bi- y tricíclicos.

25 En el marco de la invención se entiende por " radicales hidrocarburo C₄- a C₃₀ (hetero)aromáticos" sistemas anulares aromáticos C₄- a C₃₀, en los cuales dado el caso se reemplazan uno o varios -C(H)= por -N=, y los cuales portan dado el caso uno o varios radicales alquilo C₁- a C₁₀ lineales, puentes alquileo C₁- a C₁₀ lineales, radicales alquilo C₃- a C₁₀ ramificados y/o puentes alquileo C₃- a C₁₀ ramificados y/o contienen unidades, -O-, -S- y/o -N (H). En el concepto se incluyen tanto sistemas anulares mono como también policíclicos, en particular sistemas anulares bi- y tricíclicos. Son ejemplos explícitos, los cuales sin embargo no debería ser limitantes, fenilo, toluilo, cumilo, naftilo, fenantrilo, piridilo, indilo, los cuales dado el caso están sustituidos con uno o varios radicales alquilo C₁- a C₁₀ lineales, puentes alquileo C₁- a C₁₀ lineales, radicales alquilo C₃- a C₁₀ ramificados y/o puentes alquileo C₃- a C₁₀ ramificados.

30

35 Los agentes engrasantes acordes con la invención son particularmente adecuados para el engrasado de cuero y pieles, puesto que los cueros y pieles así tratados muestran bajo nivel de nublado. En particular se emplean los agentes engrasantes acordes con la invención en cueros y pieles curtidos en ausencia de Cr. Se entiende por curtido "en ausencia de Cr " todos los métodos de curtido de cuero y pieles en los cuales no se emplea Cr(III) para el curtido. Por ello se entienden en particular los métodos conocidos por los expertos como el curtido vegetal, el curtido con taninos sintéticos y el curtido húmedo blanco. Se encontró de modo sorprendente que los cueros curtidos con Cr tratados con los agentes engrasantes acordes con la invención (curtido húmedo azul) muestran estabilidades particularmente buenas respecto al amarilleo por calor en comparación con cueros curtidos con Cr, que fueron tratados con agentes engrasantes convencionales.

40 Surgen particulares ventajas cuando como componente A) se emplean aceites nativos modificados mediante oxidación y/o sulfitado.

Son particularmente ventajosos los aceites nativos modificados, que exhiben un grado de oxidación relativamente alto y un grado de sulfitado relativamente bajo.

5 Como aceites nativos sirven de modo conveniente las grasas de origen vegetal o animal, en particular glicéridos de ácidos grasos naturales, con una fracción suficiente de ácidos insaturados. Son aceites nativos bien adecuados aquellos con un número de yodo de aproximadamente 10 a aproximadamente 200. En el segmento inferior de este rango se encuentra por ejemplo aceite de estearina y aceite de tung, en el segmento superior en particular se encuentran los aceite de pescado y el aceite chaulmoogra. Se prefieren los aceites nativos con números de yodo de aproximadamente 30 a aproximadamente 120, en particular de 40 a 85.

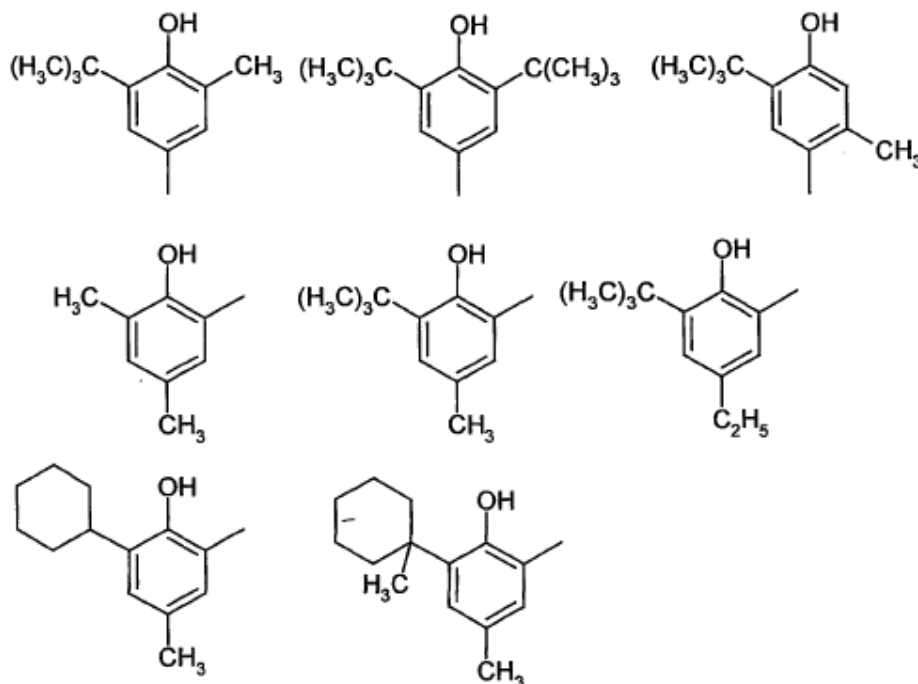
Son ejemplos de aceites nativos particularmente preferidos el aceite de pescado, aceite de pata de buey, aceite de sebo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de nuez, aceite de oliva y aceite de ricino.

10 Los productos de sulfitado o bien productos de oxidación de las grasas mono o poliinsaturadas se forman durante la reacción de los dobles enlaces olefínicos presentes en las grasas con los reactivos de sulfitado y/u oxidación. En ello pueden entrar en reacción todos los dobles enlaces presentes en las grasas o sólo una parte de ellos.

15 Como reactivo de oxidación se emplea por ejemplo aire a temperaturas de 60 a 80°C. Sin embargo, la oxidación puede ocurrir también según otros métodos conocidos por los expertos. En el sentido de ésta invención, está presente un grado de oxidación relativamente alto, cuando Δd , la diferencia de los pesos específicos del aceite o la grasa antes y después de la oxidación está en el rango de 0,01 a 0,1 g/ml, preferiblemente de 0,03 a 0,05 g/ml.

El sulfitado ocurre en general mediante reacción en lejía acuosa de bisulfito. Sin embargo esta puede ocurrir también según otros tipos conocidos por los expertos. En el sentido de esta invención, un grado de sulfitado relativamente bajo esta presente entonces cuando el aceite nativo reaccionó con 2 a 8 % en peso, preferiblemente con 3 a 5 % en peso, de su peso con un sulfito, calculado como bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

20 Como componente B) se emplean estabilizantes L_nR con en total por lo menos 20 átomos de C, en particular con en total por lo menos 28 átomos de C. Preferiblemente L- representa uno de los siguientes radicales:



y/o n representa un número entero de 1 a 4.

25 Los radicales monovalentes R preferidos son radicales alquilo saturados lineales o ramificados y radicales alquilo - $(\text{C}_m\text{H}_{2m})\text{-C}(\text{O})\text{OX}^1$ lineales o ramificados sustituidos con grupos alcóxicarbonilo, donde m es un número entero de 0 a 28, y X^1 representa un radical alquilo lineal con 1 a 28 átomos de C o representa un radical alquilo ramificado con 3 a 28 átomos de C.

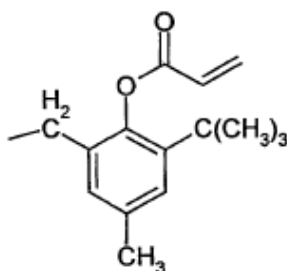
30 Otros radicales monovalentes preferidos R están unidos con L sobre puentes alquilo $\text{C}_1\text{- a C}_4$ lineales o puentes alquilenos $\text{C}_3\text{- a C}_4$ ramificados, dado el caso con alcoholes $\text{C}_1\text{- a C}_{10}$ (in)saturados lineales o alcoholes $\text{C}_4\text{- a C}_{10}$ (in)saturados eterificados o con ácidos carboxílicos $\text{C}_1\text{- a C}_{10}$ (in)saturados lineales o ácidos carboxílicos $\text{C}_4\text{- a C}_{10}$

(in)saturados ramificados esterificados, derivados de fenol, que en el anillo fenilo pueden estar sustituidos con uno o varios radicales alquilo C₁- a C₁₀- lineales y/o C₃- a C₁₀- ramificados y/o radicales cicloalquilo C₆- a C₁₂.

Preferiblemente los derivados de fenol esterificados o esterificados son los radicales L- mencionados previamente como preferidos, que están sustituidos con puentes alqueno C₁- a C₄ lineales o puentes alqueno C₃- a C₄ C₃- a C₄ ramificados, donde los grupos hidroxilo forman éteres con alcoholes C₁- a C₁₀ (in)saturados lineales o alcoholes C₄- a C₁₀ (in)saturados ramificados o forman ésteres con ácidos carboxílicos C₁- a C₁₀ (in)saturados lineales o ácidos carboxílicos C₄- a C₁₀ (in)saturados ramificados.

Son radicales R monovalentes muy particularmente preferidos:

$-(\text{CH}_2)_9\text{H}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{14}\text{H}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}i\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{18}\text{H}$, así como



El último radical R es obtenible en el mercado como L-R con L = 3-tert-butil-2-hidroxi-5-metil-fenilo bajo el nombre comercial Irganox® 3052 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea. El compuesto L-R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}i\text{C}_8\text{H}_{17}$ es obtenible en el mercado por ejemplo bajo el nombre comercial Irganox® 1135 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea. El compuesto L-R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}C_{18}\text{H}_{37}$ es obtenible bajo la denominación Irganox® 1076 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea, bajo la denominación Dovernox® 76 de Chance & Hunt y bajo la denominación Ralox® 530 de Raschig GmbH en Ludwigshafen y junto con L-R (con L = 2-hidroxi-3,5-dimetil-fenilo y R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) bajo la denominación Irganox 1141® der CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea.

Los radicales divalentes R preferidos son grupos alqueno C₁- a C₁₈ saturados, mono o poliinsaturados, lineales y grupos alqueno C₃- a C₁₈ ramificados, que contienen dado el caso en la cadena de hidrocarburos los grupos alqueno, grupos éster -C(O)O- y/o grupos amido -C(O)N(H)- y/o grupos hidracida -C(O)-N(H)-N(H)-C(O)- y/o donde dado el caso en la cadena de hidrocarburo de los grupos alqueno son reemplazados uno o varios grupos metileno -CH₂- por -S-, -O- o -N(H)-. Otros radicales divalentes R preferidos son -S-, -O- y -N(H)-.

Son radicales divalentes R particularmente preferidos:

-S-, -O-, -N(H)-, -CH₂-, -CH(CH(CH₃)₂)-, -CH(CH₂-CH₂-CH₃)-,

$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$,

$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$,

$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$,

$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$, así como

$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$.

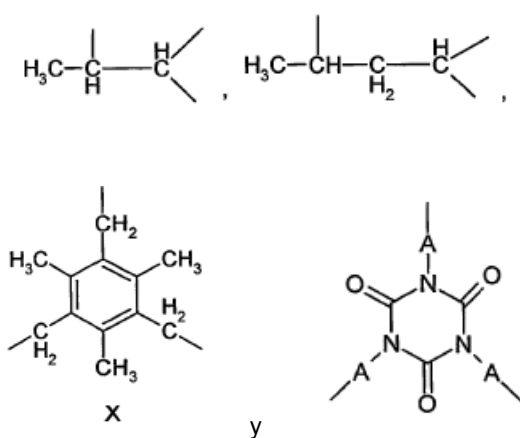
L₂R con L = 3-tert-butil-2-hidroxi-5-metil-fenilo y R = -CH₂- es obtenible bajo el nombre Ralox® 46 de Raschig GmbH Ludwigshafen. L₂R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = -CH₂- es obtenible bajo el nombre Ralox® 02 S de Raschig GmbH Ludwigshafen. L₂R con L = 3-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ es obtenible por ejemplo bajo el nombre comercial Irganox® 245, L₂R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ bajo el nombre comercial Irganox® 259, L₂R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ bajo el nombre comercial Irganox® 1035, L₂R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ bajo el nombre comercial Irganox® 1098 y bajo el nombre comercial Ralox® 198 de Raschig GmbH en Ludwigshafen y L₂R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-$ bajo la denominación Irganox® MD 1024 - todos de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea. Bajo el nombre comercial Santonox® R es obtenible L₂R con L =

5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenilo y R = -S- y bajo la denominación Santowhite® polvo es obtenible L₂R con L = 5-tert-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil y R = -CH (CH₂-CH₂-CH₃)-, ambos de Monsanto Company en San Luis, EEUU.

5 Son radicales trivalentes R preferidos los radicales de hidrocarburos trivalentes C₃- a C₁₀- lineales o ramificados, (a)cíclicos, (in)saturados C₄- a C₁₀- o aromáticos C₆-C₁₀, en los cuales en cada caso se han reemplazado tres protones por el radical L. En estos radicales preferidos de hidrocarburo se han reemplazado los grupos metileno presentes -CH₂- dado el caso por- N(H)-.

10 Para esto, en los grupos -N(H)- puede reemplazarse el átomo de hidrógeno en el nitrógeno por radicales alquilo C₁- a C₁₀ lineales y/o por radicales alquilo C₃- a C₁₀ ramificados y/o por radicales cicloalquilo C₆- a C₁₂. La unión del radical L puede ocurrir también sobre puentes alquileo C₁- a C₁₀ lineales o puentes alquileo C₃- a C₁₀ ramificados, en tal átomo de nitrógeno. También en estos puentes alquileo pueden reemplazarse grupos metileno -CH₂- por -O-, -N(H)- o -S-.

Los radicales trivalentes R particularmente preferidos son elegidos de entre el siguiente grupo:



15

con A= CH₂ o (CH₂)₂-C(O)-(CH₂)₂



20 L₃R con L = 5-tert-butil-4-hidroxi-2-metil-fenilo y R = 1,1,3-butanotriilo es obtenible por ejemplo bajo el nombre comercial Topanol CA de Chance & Hunt, L₃R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = X bajo el nombre comercial Irganox® 1330 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea y Ethanox® 330 de Albemarle Corporation, L₃R con L = 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo y R = Y bajo la denominación Irganox® 3114 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea y bajo la denominación Ralox® 3114 de Raschig GmbH en Ludwigshafen y L₃R con L = 4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-fenilo y R = Y bajo el nombre comercial Cyanox® 1790 de Cytec.

25 Son R preferidos, los radicales hidrocarburo C₃- a C₂₀ saturados lineales o C₄- a C₂₀ ramificados alifáticos sustituidos con grupos alquilcarboniloxi y/o que contienen unidades O- y/o N(H), en los cuales cuatro protones son reemplazados por el radical L.

30 Un ejemplo para R particularmente preferido es C(CH₂-O-C(O)-CH₂-CH₂-)₄. Este último radical R es obtenible en el mercado como L-R con L =3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilo por ejemplo bajo el nombre comercial Irganox® 1010 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea, bajo el nombre Ralox® 630 de Raschig GmbH en Ludwigshafen y bajo la denominación Ethanox® 310 de Albemarle Corporation.

35 Preferiblemente el agente engrasante acorde con la invención contiene por lo menos 40 % en peso, particularmente preferido por lo menos 50 % en peso, muy particularmente preferido por lo menos 70 % en peso, de un componente A o una mezcla de los componentes A y como máximo 1 % en peso, particularmente preferido como máximo 0,5 % en peso, muy particularmente preferido como máximo 0,2 % en peso, un componente B o una mezcla de los componentes B, referido al peso total del agente engrasante.

Los agentes engrasantes acordes con la invención pueden ser suministrados no diluidos o, dependiendo de las preferencias del usuario, en forma de dispersiones acuosas (licor acuoso), de modo conveniente con contenidos de materia seca de 40 a 80 % en peso, preferiblemente con contenidos de materia seca de 50 a 80 % en peso, particularmente preferido con contenidos de materia seca de 60 a 75 % en peso.

5 Los componentes de los agentes engrasantes preferidos acordes con la invención, es decir los aceites nativos modificados de acuerdo con la invención y los estabilizantes acordes con la invención, pueden ser añadidos al licor de engrasado juntos o en cualquier orden por separado. Con ello, la invención se refiere también a un método para el engrasado de cuero y pieles mediante tratamiento con los licores acuosos previamente mencionados.

10 La presente invención se refiere además al empleo para la producción de cuero, del agente engrasante descrito de acuerdo con la invención. Su empleo sirve para suavizar el cuero, para elevar su blandura y estabilidad y para el efecto protector contra humedad, suciedad e influencia química del exterior.

La presencia de los estabilizantes acordes con la invención conduce a bajos valores de nublado.

Los siguientes ejemplos de ejecución ilustran la invención.

Ejemplos de ejecución

15 La composición de los agentes engrasantes A1 a A5 y B1 a B5 convencionales empleados, así como de los agentes engrasantes C1 a C5 y D1 a D5 acordes con la invención empleados se toman de las tablas 1 y 3. La fracción de los componentes individuales está indicada en % en peso, referida a la totalidad de agente engrasante, y se toma de las tablas 2 y 4. El surfactante no iónico Lutensol® AT 25 de BASF AG en Ludwigshafen es una mezcla de alcohol graso C₁₆- a C₁₈, que fue etoxilado con 25 mol de óxido de etileno. Irganox® 1076 de CIBA Spezialitätenchemie AG en Basilea es LnR con n = 1, L = 4-hidroxi-3,5-di-tert-butil-1-fenilo y R = -(CH₂)₂-C(O)O(CH₂)₁₈H. Lecitina acetilada es obtenible de la Compte & Rivera S. A. en España. La trioleína es triglicérido nativo de ácido oleico de Smit & Zoon. Ebotec MO (4-octilisotiazolinona) es un biocida de Bode Chemie en Hamburgo.

Tabla 1: Composición del Agente engrasante A1 a A5 y C1 a C5

	Agente engrasante A1 a A5 (convencional)	Agente engrasante C1 a C5 (acorde con la invención)
Componente 1	Solución acuosa al 90 % en peso de una mezcla de aceite de pescado y aceite de colza 40:60 (mezcla de aceite oxidada con aire a $\Delta d = 0,01$ a $0,1$ g/ml y que reaccionó con 4 % en peso de Na ₂ S ₂ O ₅ – referido a la mezcla de aceite)	Solución acuosa al 90 % en peso de una mezcla de aceite de pescado y aceite de colza 40:60 (mezcla de aceite oxidada con aire a $\Delta d = 0,01$ a $0,1$ g/ml y que reaccionó con 4 % en peso de Na ₂ S ₂ O ₅ – referido a la mezcla de aceite)
Componente 2	Solución acuosa al 50 % en peso de NaOH	Solución acuosa al 50 % en peso de NaOH
Componente 3	Producto de reacción de anhídrido maleico con alcoholes y subsiguiente sulfitado y reacción con NH ₃ o amina	Producto de reacción de anhídrido maleico con alcoholes y subsiguiente sulfitado y reacción con NH ₃ o amina
Componente 4	Lutensol® AT 25	Lutensol® AT 25
Componente 5	3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-tolueno	Irganox® 1076

ES 2 375 108 T3

Tabla 2: Relación de cantidades de los componentes individuales en los agentes engrasantes A1 a A5 y C1 a C5

	Agente engrasante									
	A1	A2	A3	A4	A5	C1	C2	C3	C4	C5
Componente 1	68,5	74,5	80,5	86,5	92,5	68,5	74,5	80,5	86,5	92,5
Componente 2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Componente 3	24,0	18,0	12,0	6,0	-	24,0	18,0	12,0	6,0	-
Componente 4	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Componente 5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 3: Composición del agente engrasante B1 a B5 y D1 a D5

	Agente engrasante B1 a B5 (convencional)	Agente engrasante D1 a D5 (acorde con la invención)
Componente 1	Lecitina acetilada	Lecitina acetilada
Componente 2	Solución acuosa al 50 % en peso de NaOH	Solución acuosa al 50 % en peso de NaOH
Componente 3	Trioleína	Aceite de colza (oxidado con aire a $\Delta d = 0,01$ a $0,1$ g/ml y que reaccionó con 4 % en peso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – referido al aceite)
Componente 4	Hexilenglicol	Hexilenglicol
Componente 5	Agua	Agua
Componente 6	Ebotec MO	Ebotec MO
Componente 7	3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-tolueno	Irganox® 1076

5 Tabla 4: Relación de cantidades de los componentes individuales en los agentes engrasantes B1 a B5 y D1 a D5

	Agente engrasante									
	B1	B2	B3	B4	B5	D1	D2	D3	D4	D5
Componente 1	63,0	68,0	73,0	78,0	83,0	63,0	68,0	73,0	78,0	83,0
Componente 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

(continuación)

	Agente engrasante									
	B1	B2	B3	B4	B5	D1	D2	D3	D4	D5
Componente 3	26,0	21,0	16,0	11,0	6,0	26,0	21,0	16,0	11,0	6,0
Componente 4	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Componente 5	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Componente 6	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Componente 7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Ejemplo 1: tratamiento de cuero curtido con Cr con agentes engrasantes convencionales (A1 a A5, B1 a B5) y agentes engrasantes acordes con la invención (C1 a C5, D1 a D5)

5 100 partes en peso de cuero bovino al cromo de fuerza de plegado 2,0 a 2,2 mm son depositadas en 100 partes en peso de agua a 40°C y mediante adición de formiato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio se ajusta el pH a un valor de 4,5. El cuero es abatanado a 40°C por 60 minutos en la cuba y después es lavado con 200 partes en peso de agua.

10 Después se añaden 100 partes en peso de agua a 40°C y 2 partes en peso de polímero convencional de curtido, 4 partes en peso de resina convencional de curtido y 4 partes en peso de mimosa convencional. Se abatina por 90 minutos, y se colorea después el cuero en el mismo licor con 1 parte en peso de un colorante para cuero disponible comercialmente. Después se drena el licor y se añaden al cuero 100 partes en peso de agua y bien sea 4 partes en peso de un agente engrasante disponible comercialmente (A1 a A5, B1 a B5) o 4 partes en peso de un agente engrasante acorde con la invención (C1 a C5, D1 a D5) de las composiciones indicadas en las tablas 1 a 4, y se abatina en este licor el cuero como es normal por 60 minutos a 50°C.

15 Después se ajusta el pH a un valor de 3,5 a 3,8 con ácido fórmico, se enjuaga el cuero brevemente en frío y se procesa como es generalmente común.

Se obtiene un cuero con muy buen coloreado, buena estabilidad al cicatrizado, con una blandura simultáneamente buena y suavidad media. La superficie del cuerpo posee una sensación untuosa al tacto.

20 **Ejemplo 2: tratamiento de cuero curtido en ausencia de Cr con agentes engrasantes convencionales (A1 a A5, B1 a B5) y agentes engrasantes acordes con la invención (C1 a C5, D1 a D5)**

25 Se depositan 100 partes en peso de cuero bovino "blanco húmedo" de fuerza de plegado 2,0 a 2,2 mm en 100 partes en peso de agua y mediante adición de formiato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio se ajusta el pH a un valor < 3,0. Se abatina el cuero a 30°C por 60 minutos en la cuba y después se lava con 200 partes en peso de agua.

30 Después se abatanó por 60 minutos con 4 partes en peso de un material de curtido como Relugan® GTP de BASF AG en Ludwigshafen. Después de la adición de 2 partes en peso de un material auxiliar de curtido como Tamol® NA de BASF AG en Ludwigshafen y abatanado por 30 minutos, se añadieron 4 partes en peso de un agente engrasante convencional (A1 a A5, B1 a B5) o 4 partes en peso de un agente engrasante acorde con la invención (C1 a C5, D1 a D5) y se abatanó por 60 minutos. Después de drenar el licor se añadieron 100 partes en peso de agua a 40°C y 2 partes en peso de polímero para curtido común en el comercio como Relugan® SE (ácido polimetacrílico) de BASF AG en Ludwigshafen. Después de la neutralización con hidrogenocarbonato de sodio a pH 5 y coloreado el cuero en el mismo licor con 0,5 partes en peso de un colorante para cuero común en el mercado, por ejemplo Luganil® Light Brown NGB de BASF AG en Ludwigshafen, se curte por dos horas con 30 partes en peso de material sulfónico para

curtido común en el mercado, por Basyntan® SW líquido de BASF AG en Ludwigshafen, y 4 partes en peso de material vegetal para curtido común en el mercado como Granofin TA de Clariant GmbH (Alemania).

5 A continuación se engrasó con una mezcla de 10 a 15 partes en peso de un agente engrasante común en el mercado (A1 a A5, B1 a B5) o 10 a 15 partes en peso de un agente engrasante acorde con la invención (C1 a C5, D1 a D5). Después se ajustó el pH del licor a un valor de 3,5 a 3,8 con ácido fórmico, se enjuagó brevemente el cuero en frío y se procesó como es generalmente común.

Se obtuvo un cuero con muy buen coloreado, buena estabilidad al cicatrizado con una blandura simultáneamente muy buena y excelente suavidad con elegante sensación al tacto.

10 Determinación de la estabilidad respecto al amarillado por calor del cuero curtido al Cr (curtido azul húmedo) tratado con los agente engrasantes convencionales (A4, B3) y agentes engrasantes acordes con la invención (C4, D3). B

15 En los cueros curtidos al azul húmedo obtenidos después de terminado el engrasado con los agentes engrasantes A4, B3, C4 o D3 según el ejemplo 1, se determinan según la DIN EN 20 105-A02 las estabilidades respecto al amarillado en caliente en función de la temperatura. Aquí el cuero fue examinado 144 h después del almacenamiento a 100°C o bien de modo alternativo 4 h después de almacenamiento a 120°C. De la tabla 5 se toman los resultados de la medición.

Tabla 5: Estabilidades determinadas respecto al amarillado por calor según la DIN EN 20 105-A02

Agente engrasante	DE - -100°C	Db -100°C	DE - -120°C	Db - 120°C
A4 (convencional)	6,76	5,39	9,20	7,88
C4 (acorde con la invención)	5,89	3,75	7,10	3,35
B3 (convencional)	8,01	7,31	10,38	9,76
D3 (acorde con la invención)	6,97	6,40	9,09	8,16

Db son los valores de amarillado en caliente, DE es una medida del valor gris. Cuanto más bajo es el valor numérico, mejor es la estabilidad a la luz.

20 Se muestra que los cueros tratados con los agentes engrasantes acordes con la invención (C4, D3), en comparación con los tratados con los agentes engrasantes convencionales (A4, B3) exhiben mejores estabilidades frente al amarillado en caliente.

Determinación de los valores de COV o bien nublado de los cueros tratados con agentes engrasantes convencionales (A4, B3) y agentes engrasantes acordes con la invención (C4, D3).

25 En los cueros obtenidos según el ejemplo 2 (curtido blanco húmedo) después de terminado el engrasado con los agentes engrasantes A4, B3, C4 o D3, se determinan los valores COV o bien de nublado según DIN 75201 (Tabla 6) y PB VWL 709 (Tabla 7).

Tabla 6: Valores de nublado determinados según DIN 75201 (gravimétrica)

Agente engrasante	Valores absolutos de nublado en mg	Valores relativos de nublado en %
A4 (convencional)	2,80	100
C4 (acorde con la invención)	2,00	71,4
B3 (convencional)	3,35	100
D3 (acorde con la invención)	2,80	83,6

ES 2 375 108 T3

Los cueros tratados con agentes engrasantes acordes con la invención (C4, D3) exhiben valores de nublado más bajos que los tratados con agente engrasantes convencionales (A4, B3).

Tabla 7: Valores de COV y nublado determinados según PB VWL 709 (Daimler Chrysler)

Agente engrasante	Valores absolutos de nublado en ppm	Valores relativos de nublado en %	Valores absolutos de COV en ppm	Valores relativos de COV en %
A4	-	-	228	100
C4	-	-	185	81,1
Mezcla A4/B3 (3/1- referida al peso)	1389	100	-	-
Mezcla C4/D3 (3/1- referida al peso)	797	57,4	-	-

- 5 Los resultados de medición muestran que los cueros tratados con los agentes engrasantes acordes con la invención (C4, C4 + D3) muestran un nublado menor y también valores más bajos de COV (COV = compuestos orgánicos volátiles) que los de los cueros tratados con agentes engrasantes convencionales (A4, A4 + B3).

REIVINDICACIONES

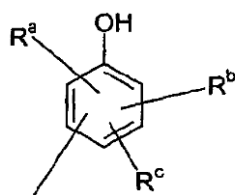
1. Agentes engrasantes para la producción y o tratamiento de cueros y pieles, que incluye

A) por lo menos un aceite nativo modificado,

así como

B) por lo menos un estabilizante L_nR

5 donde L- representa



con $R^a = H$ o metilo, $R^b =$ metilo, etilo o tert-butilo,

$R^c =$ metilo, tert-butilo, ciclohexilo o metilciclohexilo,

10 R representa un radical hidrocarburo C_3 a C_{30} n-valente, saturado o insaturado, lineal alifático, o C_4 a C_{30} alifático ramificado o C_4 a C_{30} o (hetero)cicloalifático o C_4 a C_{30} o (hetero)aromático, dado el caso sustituido con grupos carbonilo, alquilcarbonilo, alquilcarbamoilo y/o alcocarbonilo y/o que contiene unidades O-, N(H)- y/o S-,

y n es un número entero de 1 a 10,

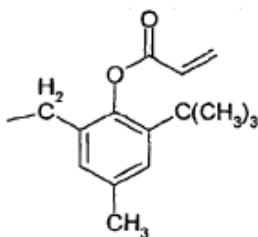
donde el estabilizante L_nR exhibe en total por lo menos 20 átomos de C, y en el caso de $n = 2$: -R- también representa -S-, -O-, -N(H)-, $-CH_2-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH(C_2H_5)-$ o $-C(CH_3)_2-$.

15 2. Agente engrasante según la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite nativo modificado es elegido de entre el grupo de aceite de pescado modificado, aceite de pata de buey modificado, aceite de sebo modificado, aceite de soja modificado, aceite de colza modificado, aceite de nuez modificado, aceite de oliva modificado y aceite de ricino modificado.

20 3. Agente engrasante según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el agente engrasante contiene por lo menos 40 % en peso, preferiblemente por lo menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido por lo menos 70 % en peso, de un componente A o una mezcla de los componentes A y como máximo 1 % en peso, preferiblemente como máximo 0,5 % en peso, particularmente preferido como máximo 0,2 % en peso, de un componente B o una mezcla de los componentes B, referido al peso total del agente engrasante.

25 4. Agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente B incluye por lo menos un estabilizante LR ($n = 1$) y R es elegido de entre el grupo:

$-(CH_2)_9H$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_{14}H$, $-(CH_2)_2-C(O)OCH_3$, $-(CH_2)_2-C(O)O(C_8H_{17})$, $-(CH_2)_2-C(O)O(CH_2)_{18}H$ y



y/o

los componentes B incluyen por lo menos un estabilizante L₂R (n = 2) y R es elegido de entre el grupo :

-S-, -O-, -N(H)-, -CH₂-, -CH(CH(CH₃)₂)-, -CH(CH₂-CH₂-CH₃)-,

-(CH₂)₂-C(O)-N(H)-N(H)-C(O)-(CH₂)₂-,

5 -(CH₂)₂-C(O)-O-(CH₂)₆-O-C(O)-(CH₂)₂-,

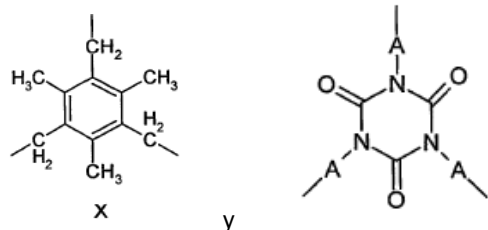
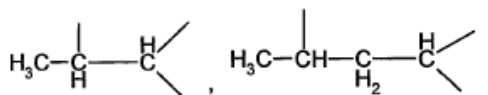
-(CH₂)₂-C(O)-N(H)-(CH₂)₆-N(H)C(O)-(CH₂)₂-,

-(CH₂)₂-C(O)-(O-CH₂-CH₂)₃-O-C(O)-(CH₂)₂-, y

-(CH₂)₂-C(O)-O-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-O-C(O)-(CH₂)₂ y/o

los componentes B incluyen por lo menos un estabilizante L₄R (n = 4) y R es C(CH₂-O-C(O)-CH₂-CH₂)₄.

10 5. Agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente B incluye por lo menos un estabilizante L₃R (n = 3) y es elegido de entre el grupo:



15 con A= CH₂ o (CH₂)₂-C(O)-(CH₂)₂

6. Agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aceite nativo modificado es aceite nativo oxidado, donde la diferencia Δd del peso específico de aceite nativo no oxidado y oxidado esta en el rango de 0,01 a 0,1 g/ml, preferiblemente en el rango de 0,03 a 0,05 g/ml.

20 7. Agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aceite nativo modificado es aceite nativo sulfitado, el cual es obtenido mediante reacción del aceite nativo con 2 a 8 % en peso de su peso, preferiblemente con 3 a 5 % en peso de su peso, con un sulfito -calculado como bisulfito de sodio (Na₂S₂O₅).

8. Empleo de un agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 7 en la producción y/o tratamiento de cuero y pieles, en particular de cuero y pieles curtidos en ausencia de Cr.

25 9. Método para el engrasado en la producción y/o tratamiento del cuero y pieles con dispersiones acuosas, caracterizado porque las dispersiones acuosas contienen de 40 a 80 % en peso, preferiblemente de 50 a 80 % en peso, particularmente preferido de 60 a 75 % en peso, de un agente engrasante según una de las reivindicaciones 1 a 7.

30