

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 434**

51 Int. Cl.:

C14C 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2004 PCT/EP2004/000706**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.08.2004 WO04072307**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2004 E 04705767 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 1597402**

54 Título: **Método para la hidrofugación de cueros y pieles**

30 Prioridad:

17.02.2003 DE 10306748

18.07.2003 DE 10332991

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.02.2020

73 Titular/es:

STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)

Sluisweg 10

5145 PE Waalwijk, NL

72 Inventor/es:

LUNKWITZ, RALPH;

DANISCH, PETER;

RÄDLER, THORSTEN;

JANSON, WERNER y

SATTLER, FRIEDRICH

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 743 434 T3

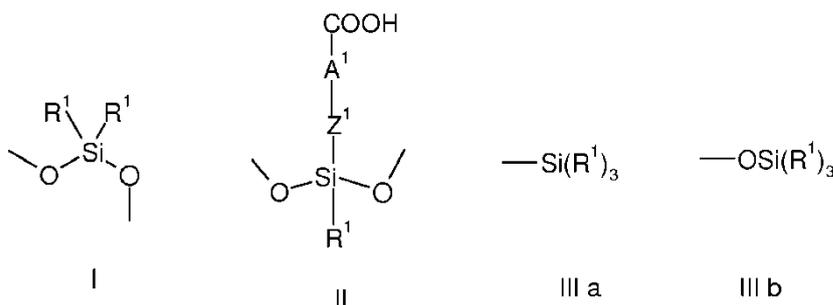
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Método para la hidrofugación de cueros y pieles

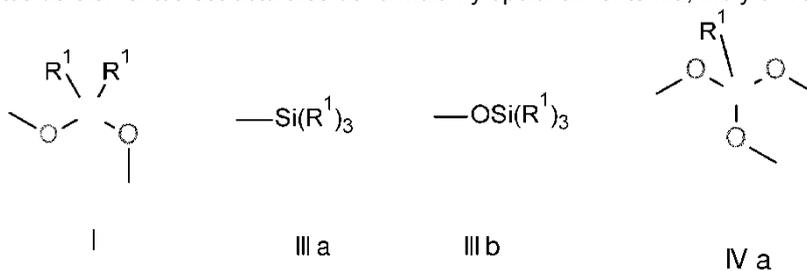
[0001] La presente invención se refiere a un método para la hidrofugación de cueros y pieles caracterizado por que el cuero o la piel se trata, antes, durante o después de la recurtición, con una o más formulaciones que contienen de 1 a 30% en peso, sobre la base de la formulación, de una mezcla de polisiloxanos que contiene del 10 al 90% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos que contienen grupos carboxilo, del 90 al 10% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos exentos de grupos carboxilo,

- y del 3 al 25% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un emulsionante
- donde
- los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo son aquellos polisiloxanos que contienen los elementos estructurales de fórmula I, II y opcionalmente IIIa y IIIb



en las que las variables se definen como sigue:

R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄, amino, mono-alquil-C₁-C₄-amino, di-alquil-C₁-C₄-amino o Z¹-A¹-COOH iguales o diferentes e independientemente uno del otro;
 A¹ son alquilos C₅-C₂₅ iguales o diferentes y lineales o ramificados,
 Z¹ es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster y en donde el o los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo son lineales o cíclicos o ramificados y están compuestos de elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y/o IVa,



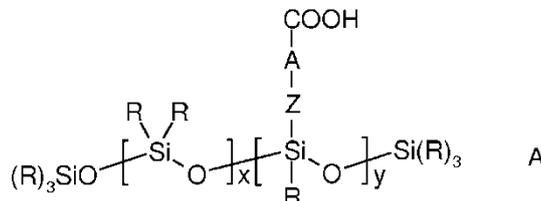
donde R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo-C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄ idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, donde

- los polisiloxanos lineales exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IIIa y/o IIIb,
- los polisiloxanos cíclicos exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I,
- los polisiloxanos ramificados exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IVa, IIIa y/o IIIb,

[0002] De EP 0 213 480 B se conoce un método para la hidrofugación de cueros y pieles en el que se deja actuar una emulsión acuosa de un aceite de silicona o una mezcla anhidra de un aceite de silicona y una sal de alcanolamina de un aminoácido antes, durante o después de la recurtición sobre el cuero o la piel. Como ejemplos de polisiloxanos se mencionan: dimetilpolisiloxano en el que el 3% de los grupos metilo se sustituyen por mercaptopropilo (Ejemplos 1 a 7), dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 80 a 110 mPa·s, fenilmetilpolisiloxanos con una viscosidad de 85 a 120 mPa·s y dimetilpolisiloxanos con un promedio de 2 a 10 grupos carboxilo por

molécula. Sin embargo, los rendimientos de estas formulaciones hidrofugantes pueden mejorarse. Además, las pieles producidas con la ayuda de los polisiloxanos descritos pueden mejorarse en algunos casos en cuanto a sus prestaciones.

- 5 [0003] De WO 95/22627 se conoce un método para la hidrofugación de cueros y pieles utilizando polisiloxanos que contienen grupos carboxilo en emulsión acuosa, en el que se utilizan polisiloxanos ramificados en forma de peine que pueden tener la fórmula A:



[0004] Las unidades estructurales pueden distribuirse estadísticamente, por ejemplo. Las variables se definen como sigue:

- 10 R es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, fenilo, alcoxi C₁-C₄, amino, mono o di-C₁-C₄-amino, cloro o flúor, iguales o diferentes e independientemente uno del otro, en donde en los respectivos extremos de la cadena un radical R puede representar el grupo ZA-COOH;
 A es un grupo alquileo C₅-C₂₅ lineal o ramificado,
 Z es un enlace directo, un átomo de oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster.

- 15 [0005] Hay disponibles, preferiblemente, de 2,5 a 15 grupos carboxilo por molécula (página 4, línea 17).

[0006] Las pieles y cueros tratados con la ayuda de estos polisiloxanos de tipo peine generalmente tienen una muy buena hidrofugacidad.

- 20 [0007] De WO 98/04748 se conoce un método para recurtir cueros hechos con agentes curtientes poliméricos y opcionalmente agentes curtientes aldehídos que se tratan con agentes curtientes poliméricos y con polisiloxanos tipo peine según la fórmula A anterior.

- 25 [0008] De EP-A 1 087 021 se conoce un agente de tratamiento de cuero, que contiene una combinación de un polisiloxano substituido en la posición α, ω con ácido carboxílico o grupos de anhídrido de ácido carboxílico, donde los grupos carboxilo del polisiloxano se presentan neutralizados, con ciertos polímeros anfifílicos, un emulsionante y un aceite o cera, que es adecuado como agente de tratamiento de cuero. Con la ayuda de los productos combinados descritos, se produjeron cueros completos y blandos que eran fáciles de lavar.

- 30 [0009] Sin embargo, se observa que los cueros y las pieles obtenidos según los documentos citados anteriormente en muchos casos tienen un color indeseablemente desigual. Además, el alto precio de los polisiloxanos ramificados en peine debe considerarse como desventajoso. Por lo tanto, la tarea era proporcionar un método para la producción de cueros y pieles que no tenga las desventajas mencionadas anteriormente. La tarea también era proporcionar cuero con propiedades ventajosas de aplicación. Además, la tarea era proporcionar nuevas formulaciones con propiedades ventajosas de aplicación.

[0010] En consecuencia, se ha descubierto el método definido anteriormente. Según la invención, el cuero se trata antes, durante o después de la recurtición con una formulación.

- 35 [0011] Al menos una formulación usada en el método según la invención contiene del 1 al 30% en peso, preferiblemente del 5 al 20, con particular preferencia del 7 al 12,5% en peso, sobre la base del peso de la formulación, de una mezcla de dos o más polisiloxanos.

[0012] Del 10 al 90% en peso, sobre la base de la mezcla, de los polisiloxanos contenidos en al menos una formulación son polisiloxanos que contienen grupos carboxilo que contienen elementos estructurales de fórmula I, II y opcionalmente IIIa y IIIb.

- 40 [0013] Los elementos estructurales descritos anteriormente están dispuestos de manera que se forman cadenas Si-O-Si-O. La formación de grupos Si-Si es teóricamente posible, pero juega un papel sin importancia en la mayoría de los casos.

[0014] En las fórmulas I, II, III a y III b, las variables se definen como sigue:

R¹ es

- hidrógeno,
hidroxilo,
alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo; especialmente metilo;
- 5 arilo C₆-C₁₄, 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, más preferiblemente fenilo; alcoxi C₁-C₄ tal como metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi, tert-butoxi; amino,
10 mono-alquil-C₁-C₄-amino, por ejemplo -NHCH₃, -NHC₂H₅, -NH(CH₂)₂CH₃, -NH(CH₂)₃CH₃, -NH-CH(CH₃)₂, NHC(CH₃)₃;
di-alquil-C₁-C₄-amino, -N(CH₃)₂, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₃)(C₂H₅), -N[(CH₂)₂CH₃]₂, -N(CH₃)CH(CH₃)₂, o Z¹-A¹-COOH
iguales o diferentes e independiente el uno del otro

[0015] En una realización preferida de la presente invención, todos los R¹ son iguales y cada uno es metilo.

- 15 [0016] En otra realización preferida, los elementos estructurales I son los mismos en cada caso, en donde en I en cada caso un R¹ es igual a metilo y el otro R¹ es fenilo.

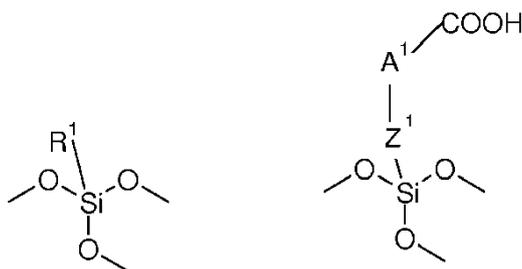
[0017] En una realización de la presente invención, los elementos estructurales de fórmula IIIa se seleccionan de los siguientes grupos: Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₂C₆H₅, Si(CH₃)₂OH, Si(CH₃)C₆H₅OH.

- 20 [0018] A¹ son alquilos C₅-C₂₅, no sustituidos o sustituidos con uno o más de entre alquilo C₁-C₄ o fenilo, por ejemplo -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; -CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-; preferiblemente -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂- iguales o distintos y lineales o ramificados; donde los alquilos C₅-C₂₅ pueden ser interrumpidos por 1 a 8 átomos de O no unidos directamente.

Z¹ es

- 25 un enlace directo,
oxígeno
grupo amino de fórmula -NR²-
grupo carbonilo,
grupo amido de fórmula -NR²-CO- o -CO-NR²- o
30 grupo éster de fórmula CO-O u O-CO;
R² es seleccionado de
hidrógeno,
alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo
igual o diferente e independiente el uno del otro.

- 35 [0019] Los polisiloxanos que contienen los elementos estructurales de fórmulas generales I, II y opcionalmente IIIa y/o IIIb pueden tener una estructura lineal o una estructura cíclica o ramificada. Los polisiloxanos ramificados que contienen los elementos estructurales I, II y opcionalmente IIIa y/o IIIb generalmente contienen además elementos estructurales por ejemplo de fórmula IVa o IVb



IV a

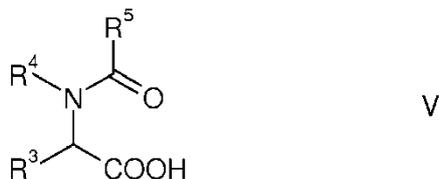
IV b

- 40 en las que las variables se definen como se ha indicado anteriormente. Los polisiloxanos cíclicos no ramificados que contienen los elementos estructurales de fórmula general I, II generalmente no contienen elementos estructurales de fórmula IIIa y IIIb.

[0020] Los elementos estructurales I, II, opcionalmente IVa y IVb pueden distribuirse alternativamente, en bloque y preferiblemente al azar, en moléculas de polisiloxano que contienen grupos carboxilo.

- [0021] En una realización de la presente invención, los polisiloxanos contienen grupos carboxilo en el intervalo de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 25, con particular preferencia un promedio de 2,5 a 15 grupos carboxilo por molécula.
- 5 [0022] Por lo general, el peso molecular M_w de los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo que tienen los elementos estructurales I, II, IIIa, IIIb, IVa y IVb usados según la invención se encuentra en el intervalo de 5.000 g a 150.000 g/mol, preferiblemente de 10.000 a 100.000 g/mol.
- [0023] La determinación del peso molecular se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, mediante métodos de dispersión de luz o determinaciones de viscosidad.
- 10 [0024] En una realización de la presente invención, todos o al menos una cierta proporción, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos carboxilo en los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo son neutralizados. Para la neutralización sirven, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos como Na o K. Para la neutralización también sirven además amoniaco, alquilaminas, como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.
- 15 [0025] Las mezclas usadas según la invención contienen, por ejemplo, del 10 al 90% en peso de polisiloxano que contiene grupos carboxilo, preferiblemente del 40 al 60% en peso y más preferiblemente aproximadamente el 50% en peso de polisiloxano que contiene grupos carboxilo.
- [0026] Las mezclas utilizadas según la invención contienen además polisiloxanos que no contienen grupos carboxilo. Dichos polisiloxanos contienen elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y IVa, mencionadas arriba, siendo las variables como se definieron anteriormente, pero R^1 no es igual a Z^1-A^1-COOH . Preferiblemente, los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo usados según la invención están compuestos de elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y IVa nombradas anteriormente.
- 20 [0027] Los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo particularmente preferidos son poli(dimetil)siloxanos y poli(fenilmetil)siloxanos.
- [0028] Los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo que contienen los elementos estructurales de fórmula general I y opcionalmente IIIa, IIIb y IVa pueden tener una estructura lineal o una estructura cíclica o ramificada. Los polisiloxanos ramificados exentos de grupos carboxilo que contienen los elementos estructurales I y opcionalmente IIIa y/o IIIb, generalmente contienen otros elementos estructurales, por ejemplo de fórmula IVa. Los polisiloxanos cíclicos exentos de grupos carboxilo no ramificados que contienen los elementos estructurales de fórmula general I generalmente no contienen elementos estructurales de fórmula IIIa y IIIb.
- 25 [0029] En una realización preferida de la presente invención, todos los R^1 en los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo son iguales y cada uno es metilo.
- [0030] En otra realización preferida, los elementos estructurales I son los mismos en los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo, en donde en I en cada caso un R^1 es igual a metilo y el otro R^1 es fenilo.
- 30 [0031] En una realización de la presente invención, los elementos estructurales de fórmula IIIa en los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo se seleccionan de los siguientes grupos: $Si(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_2C_6H_5$, $Si(CH_3)_2OH$, $Si(CH_3)C_6H_5OH$.
- 35 [0032] Por lo general, el peso molecular M_w de los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo que tienen los elementos estructurales I, II y opcionalmente IIIa, IIIb y IVa usados según la invención se encuentra en el intervalo de 500 g a 150.000 g/mol, preferiblemente hasta 10.000 g/mol.
- 40 [0033] En una realización preferida de la presente invención, el polisiloxano que contiene grupos carboxilo y el polisiloxano exento de grupos carboxilo se seleccionan de modo que el peso molecular del polisiloxano que contiene grupos carboxilo sea mayor que el peso molecular del polisiloxano exento de grupos carboxilo.
- [0034] Las mezclas usadas según la invención contienen, por ejemplo, del 10 al 90% en peso de polisiloxano exento de grupos carboxilo, preferiblemente del 40 al 60% en peso y más preferiblemente aproximadamente el 50% en peso de polisiloxano exento de grupos carboxilo.
- 45 [0035] Las formulaciones utilizadas según la invención contienen uno o más emulsionantes. Por ejemplo está presente del 3 al 25% en peso, preferiblemente del 5 al 20 y con particular preferencia del 8 al 18% en peso de uno o más emulsionantes, sobre la base de la formulación.
- 50 [0036] Como emulsionantes se pueden mencionar en principio, todos los compuestos que son tensioactivos en sistemas acuosos y pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o incluso anfotérica.

[0037] Los emulsionantes particularmente adecuados son los derivados de aminoácidos N-acilados, por ejemplo de fórmula V



donde las variables se definen como sigue:

- 5 R³ es hidrógeno,
 alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo,
 especialmente metilo;
 arilo C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-
 10 fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, más preferiblemente fenilo;
 R⁴ alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo;
 especialmente metilo;

[0038] El grupo CO-R⁵ generalmente se deriva de ácidos grasos saturados o insaturados. Entre los ácidos grasos saturados se encuentran los ácidos carboxílicos con grupos alquilo C₉-C₂₀, que pueden ser linealmente lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos. R⁵ puede ser, por ejemplo: n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo.

15

[0039] CO-R⁵ puede derivarse de un ácido graso insaturado con 9 a 20 átomos de carbono y un enlace doble de hasta 5 C-C, donde los enlaces dobles -CC pueden, por ejemplo, ser aislados o alílicos, por ejemplo, el radical acilo del ácido linoleico, el ácido linolénico y con mayor preferencia el ácido oleico.

[0040] En una realización de la presente invención, todos o al menos una cierta proporción, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos carboxilo en los derivados de aminoácidos N-acilados como emulsionantes son neutralizados. Para la neutralización sirven, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos como Na o K. Para la neutralización también sirven además amoniaco, alquilaminas, como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina y especialmente alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

20

25

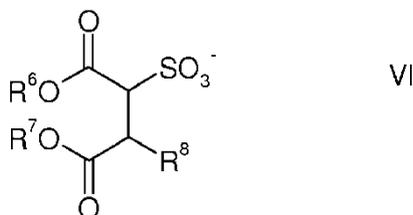
[0041] Como representantes ilustrativos de los compuestos de fórmula V se mencionan N-oleilsarcosina, N-estearilsarcosina, N-lauroilsarcosina y N-isononanolarcosina así como las sales de etanolamonio, sales de dietanolamonio y sales de N-metildietanolamonio respectivas.

[0042] En una realización de la presente invención, se usa un emulsionante que contiene azufre.

[0043] Como emulsionantes que contienen azufre en principio es posible usar todos los compuestos que contienen azufre que son tensioactivos en sistemas acuosos y pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o incluso anfotérica.

30

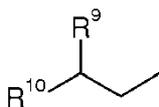
[0044] Particularmente adecuados son los compuestos de fórmula VI



35 donde las variables se definen como sigue:

- R⁶, R⁷ son idénticos o preferiblemente diferentes y son seleccionados de hidrógeno,
 alquilo C₁-C₃₀, ramificado o no ramificado, tal 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,
 40 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 β de fórmula VIa



VI a

5 (CH₂CH₂O)_x-O o [CH(CH₃)CH₂O]_x-OR, donde x es un número entero en el intervalo de 1 a 20, arilo C₆-C₁₄, 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, más preferiblemente fenilo;

R⁸ es seleccionado de alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y tert-butilo; especialmente hidrógeno;

10 R⁹, R¹⁰ son iguales o preferiblemente diferentes y seleccionados de alquilo C₁-C₂₇, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neopentilo, 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 de C de R⁹ y R¹⁰ asciende a 30.

15 Preferiblemente R⁹ tiene dos átomos de C más que R¹⁰; por ejemplo son preferidas las combinaciones
 R⁹ = n-undecilo y R¹⁰ = n-nonilo,
 R⁹ = n-dodecilo y R¹⁰ = n-decilo
 R⁹ = n-tridecilo y R¹⁰ = n-undecilo,
 R⁹ = n-tetradecilo y R¹⁰ = n-dodecilo,
 R⁹ = n-pentadecilo y R¹⁰ = n-tridecilo,

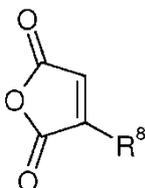
20 R¹¹ es seleccionado de alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, fenilo, orto-tolilo, meta-tolilo, para-tolilo y especialmente hidrógeno.

[0045] En una realización preferida de la presente invención, uno de los radicales R⁶ y R⁷ es exactamente hidrógeno y el otro radical se selecciona de alquilo C₁-C₃₀.

25 [0046] En una realización particularmente preferida de la presente invención, se selecciona una mezcla de una pluralidad de compuestos que contienen azufre, por ejemplo de fórmula VI, que pueden diferir, por ejemplo, en que en el primer compuesto de fórmula VI R⁶ es igual a hidrógeno y R⁷ se selecciona de alquilo C₁-C₃₀ y en el segundo R⁶ es igual a hidrógeno y R⁷ es seleccionado de alquilo C₁-C₃₀.

30 [0047] En una realización de la presente invención, todos o al menos una cierta proporción, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos sulfonilo en los compuestos que contienen azufre utilizados como emulsionantes son neutralizados. Para la neutralización sirven, por ejemplo, sales básicas como hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos como Na o K. Para la neutralización también sirven además amoniaco, alquilaminas, como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina y especialmente alcanolaminas, como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

35 [0048] La preparación de compuestos de fórmula VI es conocida per se y se describe en WO 01/68584. Se realiza, por ejemplo, mediante esterificación simple o doble de anhídridos dicarboxílicos de fórmula general VII

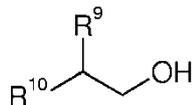


VII

con los alcoholes correspondientes, que no necesitan ser puros, seguido de una reacción con disulfito.

40 [0049] En lugar de compuestos que contienen azufre puro, por ejemplo compuestos que contienen azufre de fórmula V, es posible usar mezclas de varios compuestos que contengan azufre. Por ejemplo, para la esterificación es posible utilizar la mezcla conocida como aceite de oxosíntesis 135 o aceite espeso de oxisíntesis 135 (WO 01/68584).

[0050] En una realización de la presente invención, las formulaciones usadas en el método según la invención pueden contener hasta el 40% en peso, preferiblemente hasta el 20% en peso, basado en la formulación, de al menos un alcohol de fórmula VII



VIII

5 donde en la fórmula VII, las variables R⁹ y R¹⁰ se definen como se indicó anteriormente.

[0051] En una realización de la presente invención, las formulaciones usadas en el método según la invención pueden contener hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 30% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un compuesto de fórmula VIII.

10 [0052] En una realización preferida de la presente invención, las formulaciones usadas en el método según la invención pueden contener hasta el 40% en peso, más preferiblemente hasta el 20% en peso, de mezclas que comprenden al menos un alcohol de fórmula general VIII; para este tipo de mezclas pueden mencionarse como ejemplos el aceite de oxosíntesis 135 y el aceite de oxosíntesis 13.

[0053] Preferiblemente, la o las formulaciones utilizadas según la invención son acuosas.

15 [0054] En una realización de la presente invención, al menos una formulación usada según la invención contiene al menos un compuesto hidrofugante adicional. El al menos otro compuesto hidrofugante adicional es un compuesto a base de carbono, por ejemplo, cera natural o sintética, aceite natural o sintético, o grasa natural o sintética.

[0055] Como ejemplos de ceras naturales se mencionan cera de abejas, cera de corcho, ceras de montana o cera de carnauba.

20 [0056] Como ejemplos de ceras sintéticas se mencionan las ceras de polietileno o las ceras de copolímero de etileno, que se pueden obtener, por ejemplo, por polimerización por radicales libres de etileno o copolimerización por radicales libres de etileno con, por ejemplo, ácido (met)acrílico o por catálisis Ziegler-Natta. Además, se pueden mencionar las ceras de poliisobutileno. Además, se mencionan mezclas de parafina que se entienden como mezclas de hidrocarburos que tienen 12 o más átomos de carbono y generalmente tienen un punto de fusión en el intervalo de 25 a 45 °C. Dichas mezclas de parafina se pueden obtener, por ejemplo, en refinerías o plantas de craqueo y son conocidas por los expertos en la técnica como cera de parafina y ceras Sasol. Otro ejemplo de ceras sintéticas son las ceras de éster montánico.

[0057] Como ejemplos de aceites naturales se mencionan los triglicéridos líquidos a temperatura ambiente, como el aceite de pescado, el aceite de pie de buey, el aceite de oliva, el aceite de semilla de algodón, el aceite de ricino, el aceite de girasol y el aceite de cacahuete.

30 [0058] Como ejemplos de aceites sintéticos se mencionan aceite blanco, aceite de parafina, parafinas funcionalizadas tales como parafinas cloradas o sulfocloradas o polialquilenglicoles tales como polietilenglicol.

[0059] Como ejemplos de grasas naturales se mencionan los triglicéridos naturales sólidos a temperatura ambiente, tales como, por ejemplo, lanolina, cera de goma laca y sus mezclas.

35 [0060] En una realización preferida de la presente invención, el compuesto hidrofugante adicional es al menos un triglicérido natural.

[0061] En otra realización preferida, se usa una combinación de al menos un triglicérido natural sólido o líquido a temperatura ambiente y una mezcla de parafina con un punto de fusión en el intervalo de 25 a 40 °C. La relación cuantitativa no es crítica *per se*; las relaciones de peso adecuadas de triglicéridos naturales:mezcla de parafina están en el intervalo de 10:1 a 1:10.

40 [0062] Según la invención, es posible usar aproximadamente del 10 al 70, preferiblemente del 20 al 40% en peso de uno o más compuestos hidrofugantes adicionales, sobre la base de la formulación.

45 [0063] Para llevar a cabo el método según la invención, el cuero o las pieles se tratan en un licor antes, durante o después de la recurtición con las formulaciones utilizadas según la invención. El tratamiento según la invención puede llevarse a cabo una vez o repetidamente. Las pieles que tratar pueden haberse preparado por cualquier método deseado, por ejemplo, por curtido mineral, en particular curtido al cromo, o curtido con polímeros, curtido con sintanos, curtido con resina, curtido con taninos vegetales o curtido con combinaciones de los agentes curtientes mencionados anteriormente.

ES 2 743 434 T3

- [0064] En una realización del método según la invención, se añade al menos una formulación según la invención en una o más porciones al cuero que tratar o a las pieles que tratar. Esta adición se puede hacer en un licor acuoso. La cantidad del licor puede ser preferiblemente del 50 al 2000% en peso, preferiblemente del 100 al 400% en peso, sobre la base del peso del cuero plegado o el peso húmedo de las pieles.
- 5 [0065] En una realización del método según la invención, los componentes polisiloxano que contiene grupos carboxilo, polisiloxano exento de grupos carboxilo y emulsionante se añaden por separado al cuero y/o al cuero y licor, y la formulación según la invención se hace *in situ*.
- [0066] El método según la invención se lleva a cabo generalmente abatanando el cuero que tratar o las pieles que tratar en recipientes adecuados, por ejemplo en tambores, en particular en tambores giratorios con deflectores.
10 También son posibles otros métodos de mezcla conocidos por el experto en la materia.
- [0067] Se pueden seleccionar temperaturas en el intervalo de 20 a 65 °C, preferiblemente de 30 a 60 °C, como la temperatura para el método según la invención.
- [0068] Las condiciones de presión del método según la invención generalmente no son críticas. Preferiblemente se trabaja a presión atmosférica (1 atm), pero también es posible trabajar a presión reducida como por ejemplo de 0,5 a 0,99 atm o a presión elevada como por ejemplo de 1,01 a 2 atm.
15
- [0069] Como valor de pH, este se puede ajustar, al comienzo del tratamiento según la invención, a valores de pH en el intervalo de 4 a 8, preferiblemente de 4,5 a 8. Al final del tratamiento según la invención, el valor del pH puede reducirse a un valor de pH de 3 a 5 mediante la adición de un ácido, por ejemplo, ácido fórmico.
- [0070] El tratamiento según la invención generalmente se completa después de un tiempo de 20 minutos a 24 horas, preferiblemente de 30 minutos a 12 horas. Cuando se repite el tratamiento, se usan las etapas de tratamiento según la invención en el contexto de la presente invención.
20
- [0071] La cantidad de la formulación según la invención utilizada puede ser del 0,1 al 20% en peso, en particular del 0,5 al 15% en peso, sobre la base del peso del cuero plegado que tratar o el peso húmedo de las pieles que tratar.
- 25 [0072] Durante el tratamiento según la invención, es posible añadir al licor tintes de cuero convencionales. Ejemplos que pueden considerarse son tintes de anilina ácidos, sustantivos o básicos que pueden usarse en cantidades habituales en el curtido.
- [0073] Si se desea llevar a cabo el tratamiento según la invención durante el recurtido, es posible usar cualquier agente curtiente habitual en el curtido, por ejemplo agentes curtientes minerales, en particular agentes de curtido al cromo o agentes de curtido con polímeros, sintanos, agentes de curtido con resina, agentes curtientes vegetales o combinaciones de los agentes curtientes mencionados anteriormente. Durante el tratamiento según la invención, se pueden añadir disolventes orgánicos, como por ejemplo alcoholes. Sin embargo, es preferible trabajar sin la adición de disolventes orgánicos.
30
- [0074] El tratamiento según la invención puede complementarse con un tratamiento posterior con agentes curtientes habituales en el curtido, por ejemplo agentes curtientes minerales, en particular agentes de curtido al cromo, o con agentes de curtido con polímeros, sintanos, agentes de curtido con resina, agentes curtientes vegetales o combinaciones de los agentes curtientes mencionados anteriormente.
35
- [0075] Después del tratamiento según la invención, el cuero o las pieles obtenidas según la invención se pueden trabajar como de costumbre en la técnica del curtido.
- 40 [0076] Otro objeto de la presente invención son cueros producidos según el método de la invención. Las pieles producidas por el método según la invención se distinguen por sus muy buenas prestaciones, por ejemplo, por su muy buena hidrofugacidad, muy buen tacto y excelente nivel de tintura.
- [0077] Otro objeto de la presente invención es el uso del cuero según la invención para la producción de prendas de vestir, tales como chaquetas, abrigos, zapatos y especialmente botas. Otro objeto de la presente invención es el uso del cuero según la invención para la fabricación de muebles y partes de muebles, tales como sofás de cuero, sillones de cuero, reposabrazos para sillas, sillones o sofás o bancos. Otro objeto de la presente invención es el uso del cuero según la invención para la fabricación de piezas para automóviles, tales como asientos de automóviles, partes de salpicaderos y piezas de acabado de interiores, por ejemplo en puertas de automóviles. Otro objeto de la presente invención son pieles producidas según el método de la invención.
45
- 50 [0078] Otro objeto de la presente invención son formulaciones que contienen del 1 al 20% en peso, sobre la base de la formulación, de una mezcla de polisiloxanos que contienen del 10 al 90% en peso, sobre la base de la

5 mezcla, de uno o más polisiloxanos que contienen grupos carboxilo, del 90 al 10% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos exentos de grupos carboxilo, y del 3 al 25% en peso, preferiblemente del 5 al 20 y con particular preferencia del 8 al 18% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un emulsionante y que están caracterizadas por que los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo son aquellos polisiloxanos que contienen los elementos estructurales de fórmula I, II y opcionalmente IIIa y IIIb y los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y/o IVa mencionadas anteriormente.

[0079] Los elementos estructurales de fórmula I, II, IIIa y IIIb, se definen como se ha indicado anteriormente.

10 [0080] Los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo contenidos en las formulaciones según la invención pueden contener además elementos estructurales de fórmula general IVa y IVb.

[0081] Como emulsionantes en las formulaciones según la invención se pueden mencionar en principio todos los compuestos que son tensioactivos en sistemas acuosos y pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o incluso anfotérica.

15 [0082] Los emulsionantes particularmente adecuados son los derivados de aminoácidos N-acilados, por ejemplo de fórmula V, donde las variables se definen como se ha indicado anteriormente.

[0083] Otros emulsionantes adecuados son los emulsionantes que contienen azufre.

[0084] Como emulsionantes que contienen azufre en las formulaciones según la invención se pueden mencionar en principio todos los compuestos que contienen azufre que son tensioactivos en sistemas acuosos y pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o incluso anfotérica.

20 [0085] Los emulsionantes particularmente adecuados son los compuestos que contienen azufre, por ejemplo de fórmula VI, donde las variables se definen como se ha indicado anteriormente.

[0086] En una realización de la presente invención, las formulaciones según la invención son aquellas formulaciones que se caracterizan por que contienen del 10 al 70% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un compuesto hidrofugante adicional.

25 [0087] Otros compuestos hidrofugantes en una realización de la presente invención son una combinación de al menos un triglicérido natural sólido o líquido a temperatura ambiente y una mezcla de parafina.

[0088] Las formulaciones según la invención pueden tener un valor de pH de 7 o más. Preferiblemente, tienen un valor de pH en el intervalo de 7 hasta un máximo de 10.

30 [0089] Las formulaciones según la invención pueden ser preferiblemente formulaciones acuosas que tengan un contenido de sólidos de hasta el 50% en peso, sobre la base de la formulación total.

[0090] Las formulaciones según la invención tienen una muy buena estabilidad durante el almacenamiento. Además, las formulaciones según la invención se pueden usar perfectamente en el método según la invención.

35 [0091] Otro objeto de la presente invención es un método para preparar las formulaciones según la invención, también denominado en lo sucesivo método de preparación según la invención. El método de preparación según la invención generalmente se puede llevar a cabo mezclando los componentes de polisiloxano exento de grupos carboxilo, polisiloxano que contiene grupos carboxilo y uno o más emulsionantes y, opcionalmente, el compuesto hidrofugante o los compuestos hidrofugantes. El orden de adición de los componentes individuales no es crítico. Esto se puede hacer, por ejemplo, simplemente agitando los componentes, por ejemplo con un mezclador o un agitador Ultra Thurax. En algunos casos se realiza una homogeneización adicional, por ejemplo, con un homogeneizador de ranuras. Se obtienen formulaciones particularmente estables al almacenamiento según la invención si se lleva a cabo una homogeneización adicional.

40 [0092] La invención se explicará mediante ejemplos.

1. Preparación de las Formulaciones 1.1 a 1.4 según la invención a partir de polisiloxano que contiene grupos carboxilo, polisiloxano exento de grupos carboxilo, emulsionante y sustancias hidrófobas

45 [0093] En un vaso de precipitados se agitaron los componentes enumerados a continuación a temperatura ambiente según la Tabla 1.

ES 2 743 434 T3

[0094] Polisiloxano que contiene grupos carboxilo "PS 1": todos los R¹ son CH₃, A¹: -(CH₂)₁₀-, Z¹: enlace simple, viscosidad cinemática ν en el intervalo de 500 - 850 mm²/s, determinada a temperatura ambiente, peso molecular M_n: 10.000 g/mol, en un promedio estadístico de 127 elementos estructurales I y 2 a 3 elementos estructurales II por molécula, los elementos estructurales II están distribuidos estadísticamente.

5 [0095] Polisiloxano exento de grupos carboxilo "PS 2": todos los R¹ son CH₃, viscosidad cinemática ν de 350 mm²/s, determinada a temperatura ambiente, peso molecular M_n: 7.500 g/mol.

[0096] Emulsionante: N-oleilsarcosina como sal de sodio, disponible comercialmente en BASF Aktiengesellschaft.

[0097] Triglicérido natural: aceite Lipoderm, un aceite de pie de buey.

[0098] Aceite sintético: cera de parafina 36/38, disponible comercialmente en Shell y Total-Fina.

10 [0099] Se prepararon las Formulaciones de la invención 1.1. a 1.4 así como las Formulaciones V 1.5 y V 1.6 para los experimentos comparativos. La composición de las formulaciones se muestra en la Tabla 1.

[0100] Para el control de calidad, se retiraron 10 ml de las emulsiones así obtenidas y se completó hasta 100 ml con agua. Se generaron emulsiones estables al almacenamiento durante la noche.

Tabla 1

Componente	1.1	1.2	1.3	1.4	V 1.5	V 1.6
PS 1 [g]	5,0	5,0	5,0	5,0	10,0	-
PS 2 [g]	10,0	5,0	5,0	5,0	-	10,0
N-oleilsarcosina [g]	12,9	10,0	10,0	17,0	12,9	10,0
Triglicérido [g]	15,3	15,0	10,0	13,0	12,5	17,0
NaOH [g]	1,5	1,3	1,2	2,0	1,5	1,5
Cera de parafina [g]	15,3	15,0	18,8	8,0	15,3	13,0
Agua [ml]	45,0	51,3	50,0	50,0	50,0	50,0
Valor de pH	8,5	8,5	8,0	9,0	8,5	8,5

15 Ejemplo 2: Tratamiento de cuero

Ejemplo 2.1 Tratamiento de cuero con la Formulación 1.1 según la invención

[0101] Se usó la siguiente receta general.

20 [0102] Los datos en % en peso se basan respectivamente en el peso del cuero plegado, a menos que se indique lo contrario. En todas las operaciones, el tambor giraba aproximadamente 10 veces por minuto a menos que se indique lo contrario.

[0103] Se mezclaron 2,5 kg de cuero de vaca curtido al cromo (azul húmedo) con un espesor de plegado de 2,5 mm con un 100% en peso de agua, un 3% en peso de formiato de sodio y un 1% en peso de MgO en un tambor giratorio de 50 l con deflectores. Después de 15 minutos se añadió un 0,6% en peso de NaHCO₃ y se desacidificó a 35 °C durante un período de 150 minutos, de modo que se ajustara a un valor de pH de 4,8.

25 [0104] Posteriormente, se mezcló el cuero al 3% en peso con los siguientes datos característicos: 30% en peso de solución polimérica acuosa parcialmente neutralizada con NaOH; homopolímero de ácido metacrílico, M_n de 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 recurtió durante 30 minutos.

30 [0105] En la primera etapa de tratamiento, se añadió un 2% en peso de la Formulación 1.1 y se abatanó durante otros 30 minutos. Posteriormente, en 10 minutos, se añadió un 3% en peso de extracto de mimosa como agente curtiente vegetal y un 2% en peso del tinte de cuero Luganil® Black NT, disponible comercialmente en BASF Aktiengesellschaft. Además, se añadieron un 2% en peso de agente curtiente de resina Relugan® D, disponible comercialmente en BASF Aktiengesellschaft, un 3% en peso de agente curtiente vegetal Chestnut® y un 3% en peso de sintano Basyntan SL®, comercializado por BASF Aktiengesellschaft. El tratamiento continuó durante un período de una hora.

35

ES 2 743 434 T3

[0106] En la segunda etapa de tratamiento, se añadió un 7,5% en peso adicional de la Formulación 1.1 y se abatanó con un valor de pH de 4,7 durante 12 horas.

5 [0107] Posteriormente, se añadieron 100% en peso de agua a una temperatura de aproximadamente 70 °C, de modo que se quedó una temperatura de 50 °C, y se ajustó con ácido fórmico en porciones durante un período de 80 minutos y un valor de pH de 3,6.

10 [0108] Se extrajo el licor y se lavó el cuero dos veces con un 200% en peso de agua a una temperatura de 40 °C. Posteriormente, el apresto se mezcló con un 100% en peso de agua y se llevó a cabo el teñido a una temperatura de 40 °C con una mezcla de un 0,2% en peso de Leather Black VM y un 0,3% en peso de tinte de cuero Luganil® Black AS, comercialmente disponible en BASF Aktiengesellschaft, y un 0,2% en peso de ácido fórmico con un valor de pH de 3,6. Luego se extrajo el licor, se mezcló con un 100% en peso de agua y se trató con un 3% en peso de sulfato de Cr (III) con un valor de pH de 3,5.

[0109] Por último, se lavó dos veces con agua, se secó y se trabajó de la forma habitual en curtiduría. Se obtuvo el Cuero 3.1 según la invención.

[0110] Las propiedades del cuero obtenido se muestran en la Tabla 2.

15 Ejemplo 2.2

[0111] Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó la Formulación 1.2 en lugar de 1.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvo el Cuero 3.2 según la invención.

Ejemplo 2.3

20 [0112] Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó la Formulación 1.3 en lugar de 1.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvo el Cuero 3.3 según la invención.

Ejemplo 2.4

[0113] Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó la Formulación 1.4 en lugar de 1.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvo el Cuero 3.4 según la invención.

Ejemplo comparativo V 2.5

25 [0114] Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó la Formulación 1.5 en lugar de 1.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvo la muestra comparativa de cuero V 3.5.

Ejemplo comparativo V 2.6

[0115] Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó la Formulación 1.6 en lugar de 1.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvo la muestra comparativa de cuero V 3.6.

30 Tabla 2 Propiedades de los cueros según la invención y de los cueros obtenidos en los experimentos comparativos

Cuero o muestra comparativa de cuero	3.1	3.2	3.3	3.4	V 3.5	V 3.6
Ensayo con el penetrómetro Maeser	18.000	15.000	15.000	15.000	7600	400
	26.000	12.000	17.000	18.000	8700	700
Absorción de agua estática después de 2 horas	18	20	19	22	21	27
Teñido	3	3,5	3,5	5,5	4 (manchas)	4 (manchas)

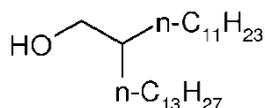
35 [0116] Las mediciones se realizaron con un penetrómetro Maeser según el método de ensayo estandarizado ASTM D 2099 en cada caso como determinaciones duplicadas. La absorción de agua estática se realizó con una compresión del 15% y se indicó en porcentaje en peso sobre la base del cuero acabado. El teñido se evaluó mediante inspección visual por un panel de voluntarios. Las calificaciones se realizaron con notas como en la escuela: 1 (sobresaliente) a 6 (insuficiente)

4. Preparación de emulsionantes que contienen azufre

ES 2 743 434 T3

4.1. Preparación del emulsionante que contiene azufre E 4.1

[0117] En un matraz de tres bocas de 1000 ml equipado con agitador, termómetro interno y refrigerante de reflujo, se incorporaron 115 g (0,3 mol) del alcohol ramificado de fórmula VIII.1



5 y se calentó a 100 °C en un baño de aceite. Con agitación, se añadieron 29,4 g (0,3 mol) de anhídrido maleico y la mezcla resultante se agitó a 100 °C durante 5 horas.

10 [0118] El monoéster así obtenido se enfrió a 40 °C y se agitó en 210 ml de agua, se neutralizó parcialmente mediante la adición de 17 g (0,21 mol) de NaOH acuoso al 50% en peso y la mezcla se calentó a 80 °C. Posteriormente, con agitación, se añadieron 28,5 g de disulfito de sodio y la mezcla se agitó a 80 °C durante un período de 6 horas. Luego se enfrió a 40 °C.

4.2. Preparación del emulsionante que contiene azufre E 4.2

[0119] El procedimiento fue como el anterior pero, en lugar de 115 g de alcohol ramificado VIII.1., se utilizaron 148,9 g (0,3 equivalentes, calculados a partir del número OH) de aceite espeso de oxosíntesis 135.

15 5. Preparación de una Formulación 5.1 según la invención usando polisiloxano que contiene grupos carboxilo, polisiloxano exento de grupos carboxilo, emulsionante que contiene azufre E 4.1. y agentes hidrofugantes

[0120] En un vaso de precipitados se agitaron en un mezclador los componentes indicados según la Tabla 1 a temperatura ambiente.

20 [0121] Polisiloxano que contiene grupos carboxilo "PS 1": todos los R¹ son CH₃, A¹: -(CH₂)₁₀-, Z¹: enlace simple, viscosidad cinemática ν en el intervalo de 500 - 850 mm²/s, determinada a temperatura ambiente, peso molecular M_n: 10.000 g/mol, en un promedio estadístico de 127 elementos estructurales I y 2 a 3 elementos estructurales II por molécula, los elementos estructurales II están distribuidos estadísticamente.

[0122] Polisiloxano exento de grupos carboxilo "PS 2": todos los R¹ son CH₃, viscosidad cinemática ν de 350 mm²/s, determinada a temperatura ambiente, peso molecular M_n: 7.500 g/mol.

Emulsionante E 4.1.

25 [0123]

Triglicéridos naturales: aceite Lipoderm, un aceite de pie de buey.

Aceite sintético: cera de parafina 36/38, disponible comercialmente en Shell y Total-Fina.

[0124] Posteriormente, la mezcla así obtenida se homogeneizó con ayuda de un homogeneizador de ranuras SHL 105 de Brau y Luebbe, con una presión de 150 bares y se seleccionó una temperatura de 50 °C.

30 [0125] Se obtuvo la Formulación 5.1 según la invención. Para la preparación de las Formulaciones 5.2 y 5.3 según la invención y las formulaciones comparativas V 5.4 a V 5.5, el procedimiento fue análogo, pero en cada caso las composiciones se seleccionaron según la Tabla 3. La composición de las formulaciones se muestra en la Tabla 3.

[0126] Para el control de calidad, se retiraron respectivamente 10 ml de las emulsiones así obtenidas y se completó hasta 100 ml con agua. Se formaron emulsiones que fueron estables en almacenamiento durante la noche.

35

Tabla 3

Formulación	5.1	5.2	5.3	V 5.4	V 5.5
PS 1 [g]	1,0	2,0	0,5	-	4,0
PS 2 [g]	3,0	2,0	3,5	4,0	-
Emulsionante que contiene azufre E 4.1 [g]	25	25	25	25	25
Aceite de oxosíntesis 135 [g]	17	17	17	17	17

ES 2 743 434 T3

(continuación Tabla 3)

Formulación	5.1	5.2	5.3	V 5.4	V 5.5
Aceite blanco [g]	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
Agua desmineralizada [ml]	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
Valor de pH	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5

[0127] Para el Ejemplo 5.6, se repitió el Ejemplo 5.1, pero con 25 g de emulsionante que contiene azufre E 4.2 en lugar de E 4.1.

Ejemplo 6: Tratamiento de cuero

5 Ejemplo 6.1 Tratamiento de cuero con la Formulación 5.1 según la invención

[0128] Se usó la siguiente receta general. Los datos en % en peso se basan respectivamente en el peso del cuero plegado, a menos que se indique lo contrario. En todas las operaciones, el tambor giraba aproximadamente 10 veces por minuto a menos que se indique lo contrario.

10 [0129] Se mezclaron 2,5 kg de cuero de vaca curtido al cromo (azul húmedo) con un espesor de plegado de 2,5 mm con 100% en peso de agua, 3% en peso de formiato de sodio y 1% en peso de MgO en un tambor giratorio de 50 l con deflectores. Después de 15 minutos se añadió un 0,6% en peso de NaHCO₃ y se desacidificó a 35 °C durante un período de 150 minutos, de modo que se ajustara a un valor de pH de 4,8.

15 [0130] Posteriormente, el cuero se trató con un 3% en peso de solución polimerizada con los siguientes datos característicos:
30% en peso de solución polimérica acuosa parcialmente neutralizada con NaOH; homopolímero de ácido metacrílico, M_n de 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.

[0131] Se recurrió durante 30 minutos.

20 [0132] En la primera etapa de tratamiento, se añadió un 10% en peso de la Formulación 5.1 y se abatanó durante otros 30 minutos. Posteriormente, en 10 minutos, se añadió un 3% en peso de extracto de mimosa como agente curtiente vegetal y un 2% en peso del tinte de cuero Luganil® Black NT, disponible comercialmente en BASF Aktiengesellschaft. Además, se añadieron un 2% en peso del agente curtiente de resina Relugan® D, disponible comercialmente en BASF Aktiengesellschaft, un 3% en peso del agente curtiente vegetal Chestnut® y un 3% en peso del agente curtiente sulfónico según el Ejemplo K1 de EP-B 0 459 168. El tratamiento continuó durante un período de una hora.

[0133] En la segunda etapa de tratamiento, se añadió un 7,5% en peso adicional de la Formulación 5.1 y se abatanó con un valor de pH de 4,7 durante 12 horas.

30 [0134] Posteriormente, se añadió un 100% en peso de agua a una temperatura de aproximadamente 70 °C, de modo que se quedó una temperatura de 50 °C, y se ajustó con ácido fórmico en porciones durante un período de 80 minutos y un valor de pH de 3,6.

35 [0135] Se extrajo el licor y se lavó el cuero dos veces con un 200% en peso de agua a una temperatura de 40 °C. Posteriormente, el apresto se mezcló con un 100% en peso de agua y se llevó a cabo el teñido a una temperatura de 40 °C con una mezcla de un 0,2% en peso de Leather Black VM y un 0,3% en peso del tinte de cuero Luganil® Black AS, comercialmente disponible en BASF Aktiengesellschaft, y un 0,2% en peso de ácido fórmico con un valor de pH de 3,6. Luego se extrajo el licor, se mezcló con un 100% en peso de agua y se trató con un 3% en peso de sulfato de Cr (III) con un valor de pH de 3,5.

[0136] Por último, se lavó dos veces con agua, se secó y se trabajó de la forma habitual en curtiduría. Se obtuvo el Cuero 6.1 según la invención.

40 [0137] Las propiedades del cuero obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos 6.2, 6.5 y Ejemplos comparativos V 6.3 a V 6.4

ES 2 743 434 T3

[0138] Se repitió el Ejemplo 6.1, pero se usaron, respectivamente, las Formulaciones 5.2 a 5.3, V 5.4 o V 5.5 en lugar de 5.1 en las respectivas primera y segunda etapas de tratamiento. Se obtuvieron los Cueros 6.2 a 6.3 según la invención o se obtuvieron las Muestras comparativas de cuero V 6.4 y V 6.5.

5

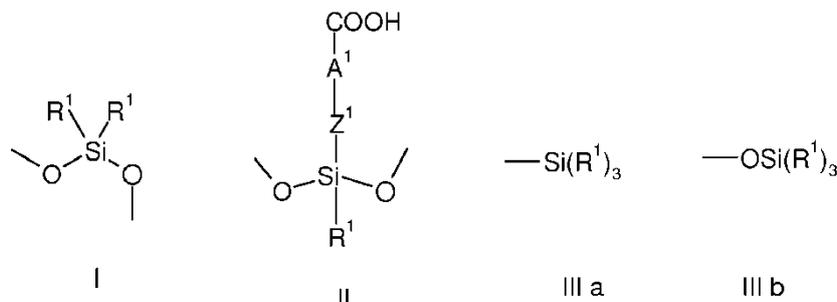
Tabla 4 Propiedades de los cueros según la invención y de las muestras comparativas de cuero obtenidas en los experimentos comparativos

Cuero o muestra comparativa de cuero	6.1	6.2	6.3	V6.4	V6.5
Formulación utilizada	5.1	5.2	5.3	V5.4	V5.5
Penetración de agua en el penetrómetro Bally después de [min]	120	130	60	40	110
Absorción de agua estática según 6	29	28	30	34	30
Horas [% en peso]	32	29	32	39	28
Teñido	3	3,5	3	4	5

[0139] Las mediciones y la absorción de agua se realizaron como se ha indicado anteriormente.

REIVINDICACIONES

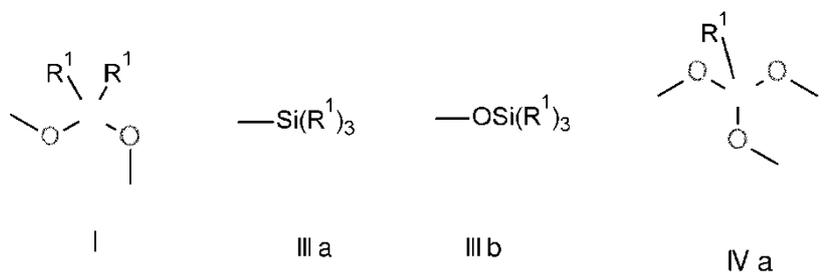
- 5 1. Método para la hidrofugación de pieles y cueros caracterizado por que la piel o el cuero se trata, antes, durante o después de la recurtición, con una o más formulaciones que contienen del 1 al 30% en peso, sobre la base de la formulación, de una mezcla de polisiloxanos que contiene del 10 al 90% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos que contienen grupos carboxilo, del 90 al 10% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos exentos de grupos carboxilo, y del 3 al 25% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un emulsionante, donde los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo son aquellos polisiloxanos que contienen los elementos estructurales de fórmula I, II y opcionalmente IIIa y IIIb



- 10 en la que las variables se definen como sigue:

R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄, amino, mono-alquil-C₁-C₄-amino, di-alquil-C₁-C₄-amino o Z¹-A¹-COOH iguales o diferentes e independientemente uno del otro;
 A¹ son alquilos C₅-C₂₅ iguales o diferentes y lineales o ramificados,
 Z¹ es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster

- 15 y en el que el o los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo son lineales o cíclicos o ramificados y están compuestos de elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y/o IVa,



donde R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo-C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄ idéntico o diferente e independientemente uno del otro, donde

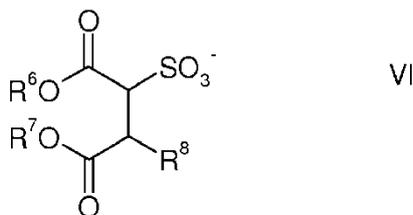
- 20 – los polisiloxanos lineales exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IIIa y/o IIIb,
 – los polisiloxanos cíclicos exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I,
 – los polisiloxanos ramificados exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IVa, IIIa y/o IIIb.

- 25 2. Método según la reivindicación 1 caracterizado por que la formulación contiene del 10 al 70% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un compuesto hidrofugante adicional.

3. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que al menos un emulsionante es un aminoácido N-acilado.

- 30 4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado por que al menos un emulsionante es un emulsionante que contiene azufre.

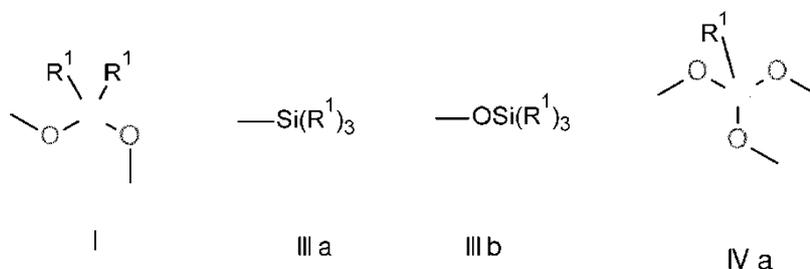
5. Método según la reivindicación 4 caracterizado por que al menos un emulsionante que contiene azufre es uno o más compuestos de fórmula general VI



donde las variables se definen como sigue

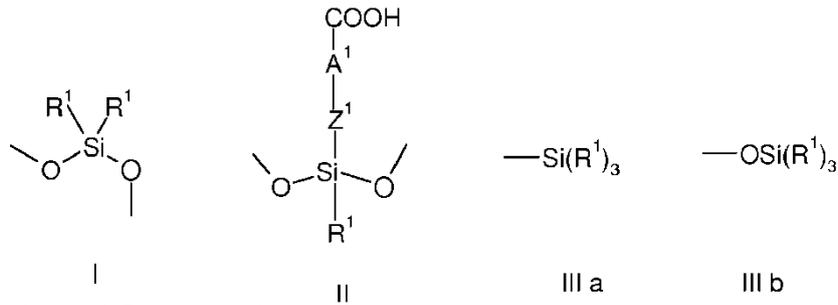
R⁶, R⁷ son iguales o diferentes y seleccionados de hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀ y arilo C₆-C₁₄
R⁸ es alquilo C₁-C₄ o hidrógeno.

- 5 6. Método según la reivindicación 2, caracterizado por que el compuesto hidrofugante adicional es una combinación de al menos un triglicérido sólido o líquido a temperatura ambiente natural y una mezcla de parafina.
7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento se lleva a cabo a valores de pH en el intervalo de 4 a 9.
- 10 8. Método según una de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el tratamiento se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20 a 65 °C.
9. Cuero producido según un método según una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de cuero según la reivindicación 9 para la producción de prendas de vestir, muebles o piezas de automóviles.
11. Piel producida según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15 12. Formulaciones que contienen del 1 al 20% en peso, sobre la base de la formulación, de una mezcla de polisiloxanos que contiene del 10 al 90% en peso, basado en la mezcla, de uno o más polisiloxanos que contienen grupos carboxilo, del 90 al 10% en peso, sobre la base de la mezcla, de uno o más polisiloxanos exentos de grupos carboxilo, del 3 al 25% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un emulsionante, en donde el o los polisiloxanos exentos de grupos carboxilo son lineales o cíclicos o ramificados y están compuestos de elementos estructurales de fórmula I y opcionalmente IIIa, IIIb y/o IVa,
- 20



donde R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄, idénticos o diferentes e independientemente uno del otro, donde

- 25
- los polisiloxanos lineales exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IIIa y/o IIIb,
 - los polisiloxanos cíclicos exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I,
 - los polisiloxanos ramificados exentos de grupos carboxilo consisten en elementos estructurales de fórmula I, IVa, IIIa y/o IIIb,
- 30 y en donde los elementos estructurales están dispuestos de manera que se forman cadenas Si-O-Si-O y donde los polisiloxanos que contienen grupos carboxilo son aquellos polisiloxanos que contienen los elementos estructurales de fórmula I, II y opcionalmente IIIa y IIIb



en las que las variables se definen como sigue:

- 5 R¹ es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₄, alcoxi C₁-C₄, amino, mono-alquil-C₁-C₄-amino, di-alquil-C₁-C₄-amino o Z¹-A¹-COOH iguales o diferentes e independientemente uno del otro;
 A¹ son alquilos C₅-C₂₅ iguales o diferentes y lineales o ramificados,
 Z¹ es un enlace directo, oxígeno o un grupo amino, carbonilo, amido o éster.

13. Formulaciones según la reivindicación 12, caracterizadas por que contienen del 10 al 70% en peso, sobre la base de la formulación, de al menos un compuesto hidrofugante adicional.
- 10 14. Formulaciones según la reivindicación 12 a 13 caracterizadas por que los compuestos hidrofugantes adicionales son una combinación de al menos un triglicérido sólido o líquido a temperatura ambiente natural y una mezcla de parafina.
15. Método para preparar formulaciones según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 mezclando los componentes de polisiloxano exentos de grupos carboxilo, polisiloxano que contiene grupos carboxilo y uno o más emulsionantes.