



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 420**

51 Int. Cl.:  
**C08G 59/10** (2006.01)  
**C14C 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04763901 .8**  
86 Fecha de presentación : **06.08.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1651699**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

54 Título: **Polímeros de epíclorohidrina amina usados para tratar la superficie de una piel.**

30 Prioridad: **06.08.2003 DE 103 36 452**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.08.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.08.2007**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Wolf, Gerhard;  
Hüffer, Stephan;  
Decker, Jürgen;  
Scherr, Günter y  
Reese, Oliver**

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

ES 2 279 420 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).

# ES 2 279 420 T3

## DESCRIPCIÓN

Polímeros de epíclorohidrina amina usados para tratar la superficie de una piel.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polímeros de epíclorhidrinamina así como al uso de estos polímeros de epíclorhidrinamina para el tratamiento de superficie de piel semi-manufacturada.

10 Los polímeros de epíclorhidrinamina son bien conocidos en el estado de técnica. Así, por ejemplo, la EPA 0,884,944 describe composiciones antibacterianas que comprenden un polímero iónico y una sal de dodecilamonio. Ejemplos de polímeros iónicos son polímeros de epíclorhidrinamina, los cuales se obtienen por reacción de un epoxihalógeno con una amina. Como ejemplos especiales de polímeros iónicos se pueden mencionar los productos de reacción de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etandiamina y/o N-Dimetilamina con (Clorometil)oxirano. El uso de los polímeros de epíclorhidrinamina para el tratamiento de superficie en piel semi-manufacturada no se menciona en EP-A-0 884,944.

15 La EP-B 0,738,608 se refiere a composiciones endurecibles, enlazadas mediante un grupo catiónico de alto peso molecular específico soluble en agua, en su cadena molecular principal, y otro enlace específico de alto poder de asociación soluble en agua. Esta composición endurecible, que se usa para la producción de medios fluidos para sistemas de chorros de tinta, contiene una molécula grande soluble en agua enlazada de forma alternativa al producto de una polimerización por adición entre la epíclorohidrina y una dialquilamina y/o dialcanolamina.

20 Esta tecnología estacionaria descrita para los polímeros de la epíclorohidrina y una amina es adecuada sólo de forma condicionada para el tratamiento de materiales de piel. El tratamiento de pieles semi-manufacturadas se encuentra descrito por ejemplo en "Library of the leather", volumen 5 "Coloring leather", aquí en particular en las páginas 168 FF. "Kationi Färbereihilfsmittel", y en el volumen 6 de "Leather side dressing - surface treatment of the leather".

25 El objeto de la presente invención es así suministrar polímeros de epíclorhidrinamina, que son adecuados para el tratamiento de superficie de piel semi-manufacturada.

En la presente invención se utilizan aminas tales como dimetilaminopropilamina y bencilamina.

30 Como derivados de epíclorohidrina que pueden ser usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa de proceso (A), se entienden preferiblemente todos los compuestos orgánicos que puedan reaccionar con una unidad epoxi que contenga un átomo halógeno, y con aminas por entrecruzamiento. Preferiblemente en la etapa de proceso (A) del procedimiento de acuerdo con la invención, se usan derivados de la  $\alpha$ -epíclorohidrina, seleccionados del grupo consistente de epíclorohidrina, bisepóxido, bisclorhidroxido y fosgeno.

35 La relación entre aminas usadas frente al derivado de la epíclorhidrina-(EN) en la etapa de proceso (A) asciende preferiblemente a 0,8 : 1,2 a 1,2 : 0,8, particularmente prefiriéndose 0,9 : 1,1 a 1,1 : 0,9, en particular 0,92 : 1,08 a 1,08 : 0,92.

40 La reacción de al menos dos aminas diferentes con al menos un derivado de la epíclorohidrina se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 40 a 100°C, preferiblemente en particular de 50 a 90°C, en particular de 80 a 85°C. La duración en tiempo de la etapa de proceso (A) depende de las aminas y del derivado de epíclorohidrina usados (EN) y de la respectiva temperatura. Por lo tanto, no es posible predecir un tiempo exacto para la reacción de la etapa de proceso (A), y la separación depende del respectivo sistema de conversión y de los parámetros de reacción utilizados. Sin embargo, en una modalidad preferida de la presente invención se da por terminada la etapa de proceso (A) si la prueba para agente alquilante libre es negativa. Un ejemplo de tal prueba, que puede ser usada para la determinación del final de la reacción de proceso (A), es la prueba de Preussmann. En general, el periodo para la reacción de la etapa de proceso (A) va de 30 minutos hasta 4 horas.

45 La mezcla de reacción (I), resultante de la etapa de proceso (A), es enfriada después en la etapa de proceso (B) a temperaturas de 0 a 40°C si es necesario.

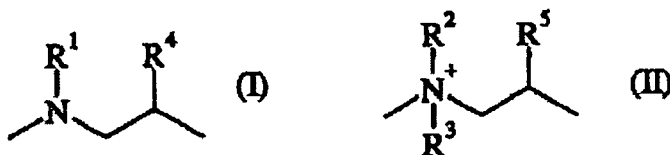
50 La mezcla de reacción (I) es tratada después en la etapa de proceso (C) con al menos un ácido y agua si es necesario, de manera que el valor de pH de la mezcla de reacción esté preferiblemente entre 4 a 10, preferiblemente de manera particular de 6 a 8, en particular de 6.7 a 7.3. Se puede utilizar cualquier ácido conocido por los expertos. Apropiadamente se usa ácido fórmico o ácido clorhídrico. A partir de la etapa de proceso (C) resulta una mezcla de reacción (II).

55 De tal forma la mezcla de reacción (II) obtenida puede ser convertida finalmente en la etapa de proceso (D) si es necesario con un medio productor de cationes. Ejemplos de productores adecuados de cationes son el sulfato de dimetilo o el yoduro de metilo, mediante los cuales la producción de cationes esencialmente sirve para el micro-ajuste de las características de los polímeros de epíclorhidrinamina finalmente obtenidos. Durante la reacción con los grupos catiónicos del medio productor de cationes en el polímero se produce el fortalecimiento del polímero. La relación entre el medio productor de cationes y el polímero resultante de la etapa de proceso (C) puede variar fuertemente en cantidades de por ejemplo 0 a 1 equivalente.

## ES 2 279 420 T3

Adicionalmente, un objeto de la presente invención son polímeros de epíclorhidrinamina, que son disponibles mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Estos polímeros de epíclorhidrinamina exhiben preferiblemente dos unidades de estructura general (I) y (II),



Donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, y R<sub>5</sub> tienen los siguientes significados:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>: - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, - CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

R<sub>3</sub>: H, alquil y

R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>: H u OH.

Las unidades de estructura general (I) y (II) son estadísticas en el polímero de epíclorhidrinamina, alternando o en bloques si es factible. Como polímero, en el sentido de la presente invención, se entiende una sustancia que está compuesta de tales moléculas, bajo un polímero en el sentido en que en la presente invención, que está compuesto de tales moléculas. De una o de diversas clases respecto a los átomos o grupos atómicos, por ejemplo la unidad estructural (I), especificadas más arriba, y (II), se repiten aquí. El número de módulos básicos asciende preferiblemente a al menos 3, más preferiblemente a al menos 5, en particular a al menos 10. Las unidades amina y/o amonio de los polímeros de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención, se derivan de al menos dos aminas diferentes. Las unidades de epíclorhidrina, el componente del polímero de acuerdo con la invención se derivan de al menos dos aminas diferentes. Las unidades amina y/o amonio de los polímeros de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención pueden derivarse, a partir de uno o varios derivados de la epíclorhidrina.

Como polímero, según el sentido de la presente invención, se entiende una sustancia que está compuesta de tales moléculas, de una o de varias clases de átomos o grupos atómicos, por ejemplo las unidades de estructura general (I) y (II), especificadas más arriba, que se repiten aquí. El número de módulos básicos es preferiblemente al menos 3, preferiblemente de manera particular asciende a al menos 5, en particular a al menos 10. Las unidades amina y/o amonio de los polímeros de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención se derivan de al menos dos aminas diferentes. Las unidades de epíclorhidrina componente del polímero de acuerdo con la invención, pueden ser derivadas a partir de uno o varios derivados de epíclorhidrina, por ejemplo dos o tres derivados de epíclorhidrina.

En la presente invención, las unidades de amina y/o amonio de los polímeros de epíclorhidrinamina son derivadas de dimetilaminopropilamina y bencilamina. Se considera particularmente preferible que las unidades amina y/o amonio están compuestas de 0.6 a 0.7 porciones de dimetilaminopropilamina y 0.2 a 0.5, preferiblemente de 0.3 a 0.4, de 0.5 a 0.8, preferiblemente, de bencilamina.

En una modalidad preferida del polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención, se prefiere una relación de unidades amina y/o amonio a unidades de epíclorhidrina de 0,8: 1,2 a 1,2: 0,8, prefiriéndose particularmente 0,9: 1,1 a 1,1: 0,9, en particular 0,92:1,08 hasta 1,08: 0,92.

El polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un peso molecular promedio de 1 · 10<sup>2</sup> a 2 · 10<sup>5</sup> g/mol, preferiblemente de 1 · 10<sup>3</sup> a 1 · 10<sup>5</sup> g/mol, en particular de 4 · 10<sup>3</sup> a 5 · 10<sup>4</sup> g/mol. El contenido de monómero residual está preferiblemente por debajo de 2%, particularmente de forma preferida por debajo de 0,1%, en particular por debajo de 250 ppm. Adicionalmente, la viscosidad de los polímeros de clorhidrinamina de acuerdo con la invención asciende hasta 10 a 50 mPas, particularmente de forma preferible de 25 a 40 mPas, en particular 28 a 35 mPas. La proporción de los polímeros de clorhidrinamina de acuerdo con la invención asciende a preferiblemente a 5 a 60% en peso, particularmente de 10 a 40% en peso, en particular de 20 a 25% en peso.

El valor de amina de los polímeros de clorhidrinamina de acuerdo con la invención asciende preferiblemente a 0.5 a 1.7 mmol/g, particularmente se prefiere 0.7 a 1.5 mmol/g, en particular 1.0 a 1.2 mmol/g. El contenido residual de iones cloruro libres en el polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención, asciende a preferiblemente 0.5 a 2.0 mmol/g, particularmente de forma preferible 0.9 a 1.5 mmol/g, en particular 1.1 a 1.3 mmol/g.

En el caso de que se use como ácido en la etapa de proceso (C) el ácido fórmico, la porción residual de ácido en el polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención es de 0.5 a 8% en peso, particularmente preferida de 1 a 5% en peso, en particular 2 a 3% en peso.

Adicionalmente el objeto de la presente invención es el uso de los polímeros epíclorhidrina amina revelados para el tratamiento de superficie de semi-manufacturas de piel.

## ES 2 279 420 T3

El uso de los polímeros de clorhidrinamina de acuerdo con la invención para el tratamiento de superficie de semi-manufacturas de piel se describe en la solicitud de patente alemana DE con el título "Oberflächliche Anwendung kationischer oder amphoterer Polymere auf Lederhalbfabrikaten". El procedimiento para el tratamiento de piel, descrito en esta solicitud de patente, cubre las siguientes etapas de proceso: (A) Tratar una piel con una solución acuosa de al menos un polímero de epíclorohidrina amina de acuerdo con la invención, por recubrimiento y/o rotación y/o aspersión y (B) tratar la piel así obtenida con un aditivo aniónico en la cuba.

Puede usarse un aditivo aniónico, por ejemplo un material colorante, medios de engrasado o medios de curtiembre.

Para detalles relevantes adicionales, se hace referencia a la DE especificada más arriba.

La presente invención muestra una multiplicidad de ventajas en relación con el estado de la técnica: El polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención mejora el comportamiento de la piel. Así, por ejemplo, un material colorante o una grasa se fijan muy bien sobre la piel. Mediante el uso de los polímeros de epíclorohidrina amina de acuerdo con la invención, es por lo tanto posible obtener un alto nivel de autenticidad de la piel tratada (duración del color) y reducir los costes de mantenimiento individuales al mismo tiempo, en comparación con el estado de la técnica. Adicionalmente, mediante el uso del polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención, se mejora en general la calidad de la piel, en particular con respecto a homogeneidad, profundidad de tono y limpidez. Además, el polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención es adecuado también para la producción de modificaciones de la superficie de la piel. Así, por ejemplo, pueden colorearse y/o engrasarse porciones de la piel mediante el polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención. Adicionalmente, el uso del polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención hace posible la producción de piel impresa o grabada. Ejemplos de esto son los efectos de nube o una heterogeneidad causada a propósito sobre la piel.

La descripción se describe con mayor detalle sobre la base del ejemplo siguiente.

### Ejemplo ilustrativo A

#### *Producción de un polímero de epíclorhidrina-dimetilaminopropilamina/Bencilamina de acuerdo con la invención*

1020 g (10 mol) de dimetilaminopropilamina y 267.5 g (2.5 mol) de bencil amina se mezclan en 1519,1 g de agua. La solución/suspensión es calentada hasta 50°C. Subsecuentemente, se añade la epíclorohidrina (1098.4 g/11,875 mol) gota a gota a una velocidad de 16 ml/min 931 ml bajo calentamiento a 85°C y se agita durante dos horas a 85°C. Se continúa la agitación a 85°C, hasta que no pueda detectarse más agente alquilante libre (Prueba de Preussmann). La mezcla de reacción es enfriada, se diluye con 2 litros de agua y se ajusta con ac fórmico al 85% hasta un valor de pH de 7.0. Se añade agua adicional, hasta que el contenido de sólido llega al 21%.

El polímero de epíclorhidrinamina de acuerdo con la invención exhibe las siguientes características:

Valor de amina: 1,09 mmol/g,

Cloruro: 1,19 mmol/g,

Cloro enlazado: aproximadamente 1.2 mmol/g,

Viscosidad: 32 mPas,

Sólidos: 21%,

Ácido fórmico: 2.6%

#### *B Descripción de la prueba de Preussmann mediante el ejemplo del sulfato de dimetilo*



Se colocan 3 a 4 gotas de la solución que se va a examinar en cuanto a presencia de agente alquilante libre, en un tubo de ensayo, se añade 1 ml de solución reguladora y un ml de reactivo de Preussmann. La solución resultante se calienta por 30 minutos a 80°C, se enfría con agua-hielo y se mezcla con 1 ml de solución de carbonato. En presencia de agente alquilante libre, se colorea intensamente de azul.

Solución reguladora: 40.85 g de hidrógenofalato de potasio en 1 litro de agua destilada, 99.6 g de esta solución con 0.4 ml de solución de soda cáustica 0.2 N en agua, mezclada con 200 ml de agua destilada.

Reactivo de Preussmann: 4 (p-Nitrobencil)piridina como solución al 5% en acetone.

Solución de carbonato: 138.21 g de carbonato de potasio disueltos en 1 litro de agua destilada.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de soluciones acuosas de polímeros de epíclorohidrinamina, que comprende las siguientes etapas de proceso:

(a) reacción de dos aminas diferentes con al menos un derivado de epíclorohidrina como agente alquilante en agua durante un periodo que es suficiente para que el agente alquilante libre no sea detectable, resultando una mezcla de reacción (I);

(b) si es apropiado, enfriar la mezcla de reacción (I) resultante de la etapa de proceso (a);

(c) adición de al menos un ácido y, si es apropiado, agua a esta mezcla de reacción (I) hasta que el pH de la mezcla de reacción (I) sea de 4 a 10, resultando una mezcla de reacción (II), y

(d) si es apropiado, hacer reaccionar la mezcla de reacción (II) con un agente productor de cationes, siendo las aminas dimetilaminopropilamina y bencilamina.

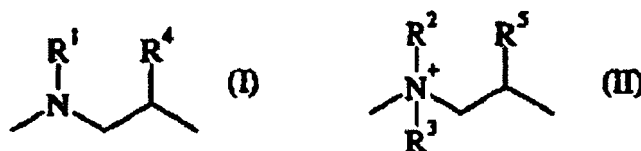
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos un derivado de epíclorohidrina es seleccionado del grupo consistente de  $\alpha$ -epíclorohidrina, bisepóxidos, compuestos bisclorohidroxi y fosgeno.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, donde la relación de aminas al derivado o derivados de epíclorohidrina es de 0.8 : 1.2 a 1.2 : 0.8.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde la reacción en la etapa de proceso (a) se efectúa de 40 a 100°C.

5. Un polímero de epíclorohidrinamina obtenible mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. El polímero de epíclorohidrinamina de acuerdo con la reivindicación 5, donde el polímero tiene al menos dos unidades estructurales generales (I) y (II)



donde R1, R2, R3, R4 y R5 tienen los siguientes significados:

R1 y R2 :  $-(CH_2)_3N(CH_3)_2$ ,  $-CH_2C_6H_5$ ,

R3: H, alquilo

R4 y R5: H u OH.

7. El polímero de epíclorohidrinamina de acuerdo con las Reivindicaciones 5 ó 6, donde las unidades de amina y/o amonio son derivadas de dimetilaminopropilamina y bencilamina, estando las unidades de amina y/o amonio compuestas de 0.5 a 0.8 partes de dimetilaminopropilamina y de 0.2 a 0.5 partes de bencilamina.

8. El polímero de epíclorohidrinamina de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 7, donde el polímero tiene un peso molecular promedio de  $1 \cdot 10^2$  a  $2 \cdot 10^5$  g/mol.

9. El uso de un polímero de epíclorohidrinamina de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 5 a 8 para el tratamiento de superficie de productos de piel semi-manufacturados.