

177557

P - 5559

Case 2947



12

12 ABR. 1947

77557

Respectiva sustitución de... agente curtiente especial...

de la... el invento... preliminar de una piel... con melamina de metilol puede ir seguida de un tre-

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar en el artículo que se... **PATENTE DE INVENCIÓN** cuando se... por alguna razón no determi-... **ESPIÑA**... **VEINTE** años... **AMERICAN CYANAMID COMPANY**, entidad norteamericana, establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América;

... **UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR CUERO**... cuando la... se va a preparar... y...
-0-

... Este invento se refiere a la conversión de cueros y pieles en cuero de alta calidad... Según el invento, se ofrece un procedimiento de preparar cuero, que comprende impregnar cueros o pieles no curtidos con una dispersión acuosa de una melamina de metilol y con otro agente curtiente, con los que se obtienen resultados que no se creían hasta ahora posibles por



177557

combinaciones de reactivos curtientes corrientes o de cualquier agente curtiente especial usado por sí solo.

Se ha descubierto, por ejemplo, al realizar el invento, que un tratamiento preliminar de una piel sin curtir con melamina de metilol puede ir seguido de un tratamiento con extractos curtientes vegetales conocidos tales como extracto de quebracho sulfitado y el curtido puede completarse en cuestión de horas en vez de días como cuando se usa el extracto vegetal solo. Por alguna razón no determinada todavía, los cueros y pieles previamente tratados con melamina de metilol permiten una penetración más rápida pero completa con extractos curtientes, y el líquido curtiente se agota de su tanino en unas pocas horas dando un pedazo de piel curtida y completamente impregnada. Las pieles curtidas son compactas, gruesas y de grano apretado y tienen una resistencia a la temperatura desusadamente alta. Cuando la piel se rasga a lo largo se ve que predominan fibras distintas y bien separadas.

Quando se usa el tratamiento de melamina de metilol en unión con los agentes curtientes metálicos corrientes, se observa también un número de resultados inesperados e insólitos. Por ejemplo, es conocido comúnmente en el arte que los curtidos con alumbre son generalmente muy pobres, y dan cueros de escasa resistencia al calor y al agua. El alumbre parece fijarse escasamente en el cuero y se hidroliza fácilmente y se pierde por lavado, deshaciendo así cualquier efecto curtiente comunicado a la piel. Se ha descubierto que un tratamiento previo de la piel no cur-



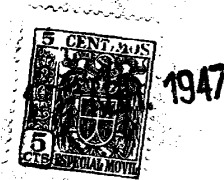
R. 1947

177557

5 tida con melamina de metilol como se describirá después más detalladamente, hace posible completar la operación de curtido con materiales corrientes de curtido del tipo de alumbre para producir una piel compacta y blanca de buena capacidad y de buena resistencia al calor y al agua. Las pieles curtidas son gruesas y compactas y el alumbre parece fijarse más permanentemente en el cuero.

10 Se ha descubierto también que el tratamiento previo de los cueros no curtidos con melamina de metilol como aquí se describe hace posible obtener un curtido muy bueno con sales de hierro. Como es sabido, los curtidos con hierro dan pieles planas, vacías, duras, que resisten muy mal al agua y que son difíciles de tratar con líquidos grasos. Sin embargo, el procedimiento hace posible emplear
15 sales de hierro para producir cueros de color uniforme, amarillo claro, que son compactos, gruesos, y tienen resistencia al calor excepcionalmente buena.

20 Como en el caso del curtido vegetal, no es posible decir concretamente por qué el tratamiento preliminar con melamina de metilol hace posible obtener un curtido satisfactorio con varios agentes curtientes metálicos. Puede fijarse la melamina de metilol en el cuero por un número de reacciones químicas hipotéticamente posible con el cuero o los productos de hidrólisis del mismo, o puede
25 estar sencillamente presente en forma polimerizada. Sin embargo, parece concretamente combinar las sales metálicas en el cuero impidiéndoles hidrolizarse y perderse por lavado. Por consiguiente, una de las ventajas principales



177557

del invento es que hace posible el uso fructuoso de sales curtientes metálicas que hasta ahora se consideraban indeseables por la facilidad con que se pierden al lavar el cuero.

5 El procedimiento de curtido perfeccionado del invento es también especialmente ventajoso cuando se usa en unión con los bien conocidos agentes curtientes como las sales de cromo que normalmente dan cueros bien curtidos de buena resistencia al calor. Se ha descubierto que un tratamiento preliminar de las pieles no curtidas con melamina
10 de metilol hace posible usar una cantidad considerablemente menor del curtiente de cromo y al mismo tiempo conseguir un cuero de características superiores. Por ejemplo, los cueros preparados por el tratamiento que aquí se describe
15 son en general mucho más blancos y más compactos que los preparados con agentes de curtido de cromo directamente y tienen excelente resistencia a la luz.

Se verá, pues, que entre los objetos del invento figura el ofrecer un método de curtir cuero que produce un artículo de mejor color, resistencia al calor, estabilidad, compacidad, grueso, mejor grano y otras características deseables en un periodo de tiempo más corto con agentes de curtido más baratos y más fácilmente asequibles.

Al realizar el procedimiento del invento para curtir cueros pueden tratarse cualesquiera tipos y clases
25 de pieles sin curtir de peces, de aves, de reptiles u otros animales en su estado adobado, empapado o encurtido con una dispersión acuosa de una melamina de metilol y



177557

5 con otro agente de curtido que puede ser un tanino vegetal tal como de castaño, quebracho o abeto del Canadá, o una sal metálica curtiente soluble en agua, tal como el sulfato de hierro, cromo o aluminio. Usualmente las pieles se
10 impregnan primero con preferencia de la dispersión de melamina de metilol y el agente curtiente vegetal o mineral se aplica luego, pero en algunos casos, especialmente en la aplicación de sulfato crómico parcialmente básico, la melamina de metilol y el otro agente curtiente pueden aplicarse
15 simultáneamente. Aun en este último caso es probable que por lo menos una parte importante de la melamina de metilol sea tomada por la piel antes que los otros agentes curtientes, pero debe entenderse que el invento en sus más amplios aspectos no se limita al procedimiento exacto de aplicación.

15 Las melaminas de metilol que se emplean en el procedimiento del invento son conocidas combinaciones químicas producidas por la reacción de 1 mol de melamina con 2 a 6 moles de formaldehído. El producto de condensación de melamina de metilol debe ser soluble en agua, y por tanto
20 cada molécula de melamina debe combinarse con por lo menos 2 y con preferencia 3 o más moléculas de formaldehído. Deve evitarse calentar el producto durante su preparación en un periodo de tiempo excesivo, ya que la polimerización de la combinación ocurre fácilmente y las melaminas
25 de metilol más altamente polimerizadas son insolubles en agua. También, como las pieles se tratan ordinariamente en las operaciones preliminares del proceso de curtido con grandes cantidades de sal, es deseable que la melamina de



177557

metilol sea soluble en agua en presencia de sal. Como las dispersiones acuosas de los polímeros más altos de melamina de metilol precipitan por sal, las melaminas de metilol empleadas en el procedimiento deben también por esta razón prepararse por métodos que eviten un calentamiento excesivo y prolongado durante su preparación. La preparación de una melamina de metilol adecuada para su uso en el procedimiento del invento puede realizarse hirviendo 1 mol de melamina con unas 3.5 moles de formaldehído acuoso al 30% con un pH de 9.0 durante unos 20 minutos, con subsiguiente enfriamiento, separación y desecación de los cristales resultantes. Estos cristales de melamina de metilol pueden dispersarse fácilmente en agua caliente. Si se quiere, puede prepararse una solución de melamina de metilol para usarla directamente como líquido curtiente calentando la melamina y formaldehído y suprimiendo la operación de separar el producto de su líquido madre.

Como se ha dicho previamente, se prefiere tratar la piel no curtida con una dispersión acuosa que contiene 1-10% de melamina de metilol hasta que la piel esté por lo menos parcialmente curtida antes de introducir en el procedimiento el segundo agente curtiente. Como la melamina de metilol actúa rápidamente sobre las pieles, se hallará que se realiza cierto curtido dentro de la primera hora del tratamiento. El procedimiento puede realizarse sumergiendo meramente las pieles en tinas que contienen la dispersión de melamina de metilol, o por tratamiento en el tambor o por otro en otro equipo corriente que se



177557

encuentre en la tenería.

5 Cuando las pieles han sido penetradas por la
melamina de metilol en la medida deseada, que puede ser en
cualquier tiempo hasta de unas 24 horas según el tipo de
la piel que se trate, el segundo agente curtiente se aña-
de enseguida o en varias porciones como se desee. Luego la
operación de curtido se termina de la manera ordinaria, em-
pleando el curtidor ensayos científicos para determinar
cuándo se ha curtido la piel en medida satisfactoria. Evi-
10 dentemente no es factible fijar un tiempo determinado para
esta operación, ya que el grueso de las pieles y el uso
a que se destinan una vez terminadas determinarán el gra-
do de curtido deseable. Tampoco es factible dar la canti-
dad de agente curtiente requerido, ya que esto también
15 depende en gran medida del uso particular para el que se
ha de emplear el cuero y también del carácter del agente
curtiente. Sin embargo, como antes se ha dicho, el trata-
miento preliminar con melamina de metilol permite al cur-
tidor obtener el mismo grado de curtido con cantidades del
20 agente curtiente muy considerablemente reducidas.

Se describirá ahora el invento con mayor
detalle por medio de los siguientes ejemplos, en los cuales
las partes son de peso, mientras no se diga otra cosa ba-
sado en el peso de las pieles encurtidas escurridas.

25

Ejemplo 1.

100 partes de pesonde pieles de becerro en-
curtidas se trataton en el tambor durante 15 minutos a
21°C con 60 partes de agua y 10 partes de sal. 5 partes



177557

de melamina de trimetilol disueltas en 40 partes de agua se
añadieron a intervalos de 15 minutos al tambor en 5 porcio-
nes separadas. Siguiendo a la adición de la porción final
de melamina de trimetilol, el tratamiento en tambor se con-
5 tinuó durante otra hora a temperaturas que no rebasaban los
38°C. Luego la solución se reguló a un pH de 3.3-3.7 con
ácido sulfúrico y luego continuó el tratamiento en el tam-
bor durante 30 minutos. En este punto el líquido tenía un
pH de 3.5 y una muestra del material resistió fácilmente
10 la acción del agua a 48°C. Se añadió al tambor en tres car-
gas con separación de 10 minutos sulfato crómico en canti-
dades equivalentes a 0.75 partes de óxido crómico (Cr_2O_3)
y con una basicidad de 33% Schorlemmer y el tratamiento en
el tambor se continuó durante 1 hora después de la última
15 adición de cromo. A este tiempo el líquido tenía un pH entre
3.2 y 3.5 y el material curtido pudo resistir una tempera-
tura de encogimiento de 75°C. Luego la operación de curti-
do se completó lavando, neutralizando, tificando y tratando
con líquido graso en la forma habitual el cuero compacto
20 curtido al cromo.

Pueden obtenerse resultados análogos sometien-
do primero a tratamiento de tambor las pieles previamente
tratadas con melamina de metilol en un líquido de ácido
crómico que contiene aproximadamente 1% de este ácido sobre
25 el peso de las pieles, y luego sumergiendo las pieles cro-
madas en un líquido de tiosulfato sodico en la forma habi-
tual.



177557

Ejemplo 2.

Una piel de cabra encurtida y una piel de becerro encurtida que pesaban 2.720 g se sometieron al tratamiento en tambor durante 15 minutos en 1.090 g de una solución de NaCl al 15%. Se añadieron al tambor 163 gramos (peso seco) de melamina de trimetilol disueltos en 815 g de agua, y las pieles se trataron en el tambor durante 1 hora a un pH de 4.2. Luego se añadieron 42.5 g de una solución al 20% de H_2SO_4 y se continuó el tratamiento en el tambor durante 3 horas a un pH de 3.8. Luego se añadió al tambor una solución básica (Schorlemme al 50% de sulfato aluminico preparado de 272 g de $Al_2(SO_4)_3$ y 65 g de Na_2CO_3 y las pieles se siguieron tratando en el tambor durante dos horas más. Se dejaron en el tambor durante la noche y al siguiente día se neutralizaron a un pH de 6.8 usando 81.5 g de cenizas de sosa y 54.5 g de fosfato disódico. A este tiempo tenía una temperatura de encojimiento de 55°C. Las pieles se quitaron del tambor, se pusieron en caballetes y se dejaron escurrir durante la noche. Luego se lavaron durante 15 minutos en agua fría, se calentaron gradualmente hasta 52°C y se trataron con líquido graso en una flotación media usando 6% de un aceite vegetal sulfonado. Después de tratar en el tambor durante 1 hora, el líquido graso estaba completamente agotado y las pieles se colgaron y dejaron secar. Tanto las de cabra como las de becerro eran completamente compactas, blancas y bien curtidas.

Ejemplo 3.

Una media piel encalada se dividió en gruesos de 340 gramos y se dividió en dos porciones, se escurrió du-



177557

rante 10 minutos a 17°C y se lavó a 26°C. Luego la piel se adobó con 1% de adobo de enzima comercial en un licor fuerte. Las pieles se trataron en el tambor durante 30 minutos, se lavaron 15 minutos a 17°C y se escurrieron. Se dejó un pedazo de piel en el estado adobado y el otro se encurtió en 200% de agua, 10% de NaCl y 2% de H₂SO₄ durante 1 hora a un pH de aproximadamente 1.9.

La piel encurtida que había pesado 2.950 gramos en estado encalado se colocó en un tambor con 75% de su peso de agua y 5% NaCl y se trató en él durante 15 minutos. Se añadió al tambor un 5% (basado en el peso encalado de las pieles) de melamina de trimetilol en 25% de agua y las pieles se trataron en el tambor durante 18 horas, tiempo en el cual el líquido tenía un pH de 3.7. Luego se añadieron 29.5 g de fosfato disódico y las pieles se trataron en el tambor durante 1 hora, después de lo cual se lavaron en agua fría durante 15 minutos. Después del lavado las pieles tenían una temperatura media de encogimiento de 48°C, un pH de 4.7 en el grano y un pH de 4.0 dentro. Luego las pieles se escurrieron y se añadieron a 100% de una solución de NaCl al 3% y se trataron en el tambor durante 10 minutos. Luego se añadió tanino (quebracho sulfitado) en cantidad de 7% a base del peso encalado de la piel y éstas se trataron en el tambor durante 1 hora, tiempo en el cual el líquido estaba casi agotado. Se añadió luego otro 7% de tanino y continuó durante otra hora el tratamiento en el tambor. Se añadió otro 7% de tanino y el tratamiento en el tambor continuó durante 1 hora más, tiempo en el cual las pieles estaban completamente empapadas.



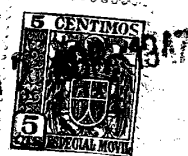
177557

Luego las pieles se alisaron, se desaceitaron y secaron en una habitación oscura fría.

La muestra de piel adobada que había pesado 2.950 gramos sin la cal se colocó en un tambor con 70% de agua que contenía 5% de sal y se trató en él durante 15 minutos. Se añadió 5% de melamina de trimetilol en 25% de agua en una carga, y las pieles se trataron en el tambor durante 45 minutos, tiempo al cual el líquido tenía un pH de 8.2. Luego se añadió 1/2% de H_2SO_4 diluido y continuó tratamiento en el tambor durante otra hora tiempo al cual el pH de la solución era de 5.2. Se añadió H_2SO_4 diluido para bajar el pH a 3.9. Se continuó el tratamiento en tambor durante unas 18 horas, tiempo al cual el líquido tenía un pH de 4.0 y las pieles una temperatura de encojimiento de unos 60°C. Se añadió 1% de fosfato disódico y las pieles se sometieron a tratamiento durante 1 hora tiempo al cual tenían una resistencia al encojimiento de unos 64°C. Luego se lavaron en agua fría durante 15 minutos, el líquido se escurrió de la piel y ésta se curtió con extracto de quebracho, se alisó, se desaceitó y se secó exactamente como se describe en el caso de la piel encurtida del párrafo anterior. Ambos pedazos de piel eran compactos, gruesos, de grano apretado y bien curtidos. Al desgarrarlos mostraron excelente longitud de fibra.

Ejemplo 4.

Una media piel de grano superior encurtida que pesaba 2.040 gramos se sometió al tambor con 1.475 g de agua y 104 g de NaCl durante 15 minutos. Se añadieron en una carga 104 gramos de melamina de trimetilol disueltos en 520 g de agua



177557

y la piel se trató en el tambor 16 horas tiempo al cual el líquido tenía un pH de 3.8 y la piel una temperatura de encogimiento de unos 47°C. Se preparó una solución disolviendo 200 g de $Fe_2(SO_4)_3$ en 200 cm³ de agua con calentamiento, se mezcló con una solución preparada disolviendo 30 g de ácido cítrico en 100 cm³ de agua con subsiguiente neutralización a un punto final de fenolftaleína con 20% de NaOH. Las soluciones mixtas se añadieron al tambor en cantidades tales que había presente un equivalente de 10% de $Fe_2(SO_4)_3$ basado en el peso de la piel encurtida. El tratamiento en el tambor se continuó durante 1.5 horas tiempo al cual el líquido tenía un pH de 2.5 y la piel una temperatura de encogimiento de unos 63°C y parecía totalmente esponjada. Luego se añadieron 36 gramos de $NaHCO_3$ a cada tambor en cuatro cargas a intervalos de 10 minutos y el tratamiento en el tambor continuó durante 30 minutos, tiempo al cual el líquido tenía un pH de 4.1 y la piel tenía una temperatura de encogimiento de unos 56°C. La piel era de color de cuero y parecía muy bien curtida.

20

Ejemplo 5.

Una docena de pieles de cordero indígena encurtidas que pesaban 10 kg se trataron en el tambor durante 10 minutos con 10 kg de una solución de NaCl al 0.10%. 0.2 kg de melamina de trimetilol (2% de las pieles encurtidas) en forma de solución al 25% se añadieron al tambor y al cabo de 15 minutos de tratamiento el líquido tenía un pH en promedio de 4.3 y las pieles se volvían ligeramente curtidas. Se añadió otro 2% de melamina de trimetilol, y las



177557

5
10
15
20
25

pieles se sometieron al tratamiento en el tambor durante 15 minutos, después de los cuales se añadió una tercera carga de 2% de melamina de trimetilol y continuó el tratamiento en el tambor durante 2 horas. A este tiempo el líquido tenía un promedio de pH de 5.1 y las pieles parecían estar bien curtidas y tenían una resistencia al calor de unos 46°C. Se añadió luego al tambor 6% de un preparado curtiente comercial que contenía aproximadamente 50% de formaldehído como agente curtiente y las pieles se trataron en el tambor durante dos horas, tiempo al cual tenían una resistencia al calor de 63°C. Se disolvió 2% de borax en agua caliente y se añadió al tambor y las pieles se trataron durante otra hora después de la cual se quitaron del tambor, se tendieron y se dejaron secar durante la noche.

15
20
25

Al día siguiente las pieles se lavaron en frío durante 10 minutos y luego se lavaron a 42°C durante 10 minutos se colocaron en el tambor con un peso aproximadamente igual de agua a 42°C y se trataron con 12% de una mezcla de aceite de esperma y coco sulfonado decolorado. Al cabo de 45 minutos de tratamiento en el tambor el líquido graso no se había agotado y se añadieron 0,5% de ácido acético. Después de ulterior tratamiento en el tambor durante 30 minutos, el líquido graso no estaba aún completamente agotado y se añadió 1% de alumbre potásico. A los 30 minutos, se recogió el líquido graso, se escurrió el tambor, se puso en las pieles una flotación buena de agua a 42°C con 2% de un alcohol más alto sulfonado y se trataron en el tambor durante 30 minutos. Luego las pieles se quitaron del tambor, se extendieron para pasar la noche y



177557

se secaron al siguiente día. Como resultado del tratamiento las pieles estaban muy bien curtidas y eran compactas, blancas y flexibles.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 25 de Julio de 1942 bajo el nº 452.322, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A y O -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. - Un procedimiento de preparar cuero caracterizado porque se impregnan pieles o cuero sin curtir con una dispersión acuosa de una melamina de metilol y con otro agente curtiente.

20 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque primero se impregnan los cueros o pieles sin teñir con la dispersión acuosa de una melamina de metilol y luego se termina el curtido impregnando las pieles o cueros tratados de otro agente curtiente.

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado por el hecho de que se emplea una melamina de metilol soluble en agua y estable



1947

911557

en sales.

5 4^o. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1^o, 2^o o 3^o, caracterizado porque se impregnan las pieles o cueros curtidos con 1 a 10% de dicha melamina de metilol en dispersión acuosa a un pH entre 3.0 y 4.5 hasta que los cueros o pieles están por lo menos parcialmente curtidados, y luego se acaba la operación de curtido en presencia del otro agente curtiende.

10 5^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 3^o, caracterizado porque el otro agente curtiende es un agente curtiende vegetal.

15 6^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 3^o, caracterizado por el hecho de que el otro agente curtiende es extracto de quebracho.

20 7^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 3^o, caracterizado por el hecho de que el otro agente curtiende es una sal metálica curtiende soluble en agua tal como una sal de cromo o aluminio soluble en agua.

25 8^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado por el hecho de que la melamina de metilol empleada es melamina de trimetilol.

9^o. - Un procedimiento de preparar cuero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta me-



177557

moria consta de quince hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR. 1947

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder