



2 21538

221538

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CUERO", a favor de
BÖHME FETTCHÉMIE GmbH, de nacionalidad alemana, domiciliada
en DUSSELDORF, (Alemania), Henkelstrasse 67.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cuero.

- Se ha encontrado que se logra excelentes efectos de curtición con materias curtientes resinosas, particularmente una eminente conglutinación en el pellejo, así como en el
5. cuero, si se lleva a cabo el proceso curtiente combinado, con resinas catiónicas y aniónicas. Por lo tanto se puede efectuar por ejemplo, primero un tratamiento previo con resinas catiónicas y el posterior con resinas aniónicas, y viceversa, se
10. puede tratar previamente con resinas aniónicas y posterior-



221538

5. mente con resinas catiónicas. De esta manera se obtiene, incluso con el curtido exclusivo con materias curtientes resinosas, cueros que se distinguen particularmente por su cuerpo y tacto, así como igualmente por su aspecto granulado, lo cual no puede lograrse por tratamiento posterior con materias curtientes minerales, vegetales o sintéticos, o con curtientes grasos.

10. La blandura y elasticidad de las resinas incluídas y, por consiguiente, la flexibilidad de los cueros obtenidos, pueden ser variadas, además, intercalando juntamente o después del tratamiento previo con resinas catiónicas, un tratamiento con materias grasas cationactivas, después de lo cual se lleva a cabo el tratamiento con resinas aniónicas. También se puede efectuar el proceso curtiente al revés, es decir comenzar con el tratamiento con resinas aniónicas, en cuyo caso se debe utilizar desde luego materias grasas anionactivas para el tratamiento intermedio. De este modo se puede variar dentro de amplios límites la blandura y flexibilidad de los cueros, entre carácter de cueros de vestuario y de pala.

20. Por resinas aniónicas se entienden aquellas que contienen en la molécula uno o varios grupos ácidos que forman sales que, como tales, o que en forma de sus sales, hacen hidrosoluble la molécula entera. Ya se conoce resinas de esta naturaleza; son obtenidas, por ejemplo, condensando compuestos que tienen radicales ácidos de poder hidrodisolvente con productos de condensación de compuestos de nitrógeno y oxocompuestos orgánicos condensables, que contienen grupos amino o imino. Nitrogenocompuestos orgánicos condensables con oxocompuestos son, por ejemplo urea, tiourea, metilendiurea, cianamida, guanidina, alcoholguanidinas, diciandiamida, diciandiamidina, melamina, y similares. Como oxocompuestos entran

25.

30.



221538

- en consideración, además de formaldehído y acetaldehído, o compuestos correspondientes que ceden aldehído, acroleína, furfurool, metiletilcetona y similares. Para la obtención de resinas aniónicas, se adiciona a estas materias de partida en
5. la condensación, compuestos con grupos ácidos que forman sales, como por ejemplo sulfitos o bisulfitos alcalinos, ácidos aminocarboxílicos, como por ejemplo ácido aminoacético, ácidos aminoalcohilsulfónicos, como por ejemplo taurina, ácidos aminoarilsulfónicos, como vg. ácido sulfanílico, ácidos oxicarboxílicos, como por ejemplo el ácido láctico, ácidos oxisulfónicos, como el ácido isoetíónico, ácido formaldehidosulfóxico, y similares, o sus sales. La preparación de resinas aniónicas a base de diciandiamida, formaldehído y sales del ácido sulfuroso es objeto de la solicitud de patente alemana
10. B 22 034 IV c/39 c. Además de estas resinas entran en consideración, asimismo, otras resinas aniónicas naturales o sintéticas conocidas, como por ejemplo ácidos resínicos naturales y similares. Como bases que forman sales, entran en cuenta, principalmente, los álcalis, amoníaco, o bases orgánicas.
15. Por resinas catiónicas se entiende aquellas que contienen en la molécula uno o varios grupos básicos que vuelven hidrosoluble la molécula entera, como tales o en forma de sus sales. Tales resinas son conocidas; para su preparación se utiliza como materiales de partida los mismos nitrogenocompuestos orgánicos condensables que contienen grupos amino o imino, o los mismos oxocompuestos utilizados en la preparación de las resinas aniónicas. Estas resinas tienen, en parte, como tales, carácter catiónico, pudiendo ser transformadas en sales hidrosolubles con correspondientes ácidos inorgánicos u
20. orgánicos. Pero también puede darse a las mismas carácter ca-
- 25.
- 30.



22538

- tiónico adicional condensándolas con ulteriores componentes básicos, o sea, por ejemplo sales de amonio, poliaminocompuestos, como por ejemplo polialcohilpoliaminas, como trietilentetramina, tetraetilenpentamina, oxialcohilaminas, como por ejemplo dimetilaminoetanol, dietinolamina, oxazolidinas, polifenilbiguanidas, y similares. Como resinas catiónicas conocidas se puede utilizar, por ejemplo resinas de condensación de urea, diciandiamida, o melamina y oxocompuestos como formaldehído, o las sales hidrosolubles de las mismas con ácidos orgánicos o inorgánicos. Además de las resinas citadas entran en consideración, asimismo otras resinas catiónicas conocidas que son solubles en agua como tales o en forma de sus sales.

- Las resinas aniónicas o catiónicas antes indicadas, pueden ser aplicadas tanto en forma de sus precondensados, como asimismo en forma de sus condensados finales, a condición de que aun sean hidrosolubles, lo cual dependerá esencialmente del método de curtido aplicado y de los efectos de curtición deseados. En lugar de una aplicación escalonada, también se puede hacer reaccionar las resinas aniónicas y catiónicas, simultáneamente, y eso, por ejemplo, incorporando en los pellejos y pieles, durante su elaboración, soluciones acuosas de las resinas electroneutras a modo de sales formadas a base de ambos componentes. Cuando estas resinas electroneutras sean insolubles en agua, se las puede disolver por aplicación de un reducido exceso del componente aniónico o catiónico. Como materias grasas cationactivas o anionactivas, se puede utilizar en el procedimiento, materias de actividad superficial conocidas, por lo tanto particularmente sales de amonio cuaternarias y otras sales de amonio, alcohilsulfatos, alcohilsulfonatos, alcohilarilsulfonatos, aceites o grasas animales y vegetales sulfo-

2 21538



nados o sulfitados, y similares, así como bajo ciertas circunstancias, asimismo compuestos electroneutros de actividad superficial, como por ejemplo los conocidos productos de acumulación de óxido de etileno.

5. El proceso de curtición combinado, según la invención, conduce a un eminente efecto curtiente ya con las materias curtientes resinosas. Sin embargo, se puede combinar las mismas, asimismo con materias curtientes minerales, sintéticas, o vegetales, o con materias curtientes grasas en forma de un curtido previo o curtido posterior, por ejemplo para obtener un mayor cuerpo del cuero. El procedimiento, en este caso, resulta particularmente apropiado en combinación con el curtido al cromo. Si se trata cueros curtidos al cromo con el curtido resinoso combinado, según la invención, se obtiene cueros con
10. más cuerpo y de grano más fino que si se opera con materias curtientes resinosas aniónicas y catiónicas solas, y eso incluso en casos en que el tratamiento con resinas esté combinado con un curtido resinoso vegetal o sintético, en cuya operación las más veces se originan cueros de grano tosco.
15. Con el procedimiento según la invención se logra, por regla general, los óptimos resultados, si en la curtición de pellejos y pieles se aplica primero la materia curtiente resinoso catiónica, y seguidamente la materia curtiente resinoso aniónica. Al efecto se necesita aproximadamente 0.5-20%, de preferencia un 5-7% de materias curtientes resinosas catiónicas y 0.5-5%, de preferencia un 1-2%, de materias curtientes resinosas aniónicas. Empleando cantidades más reducidas de las materias curtientes resinosas, por ejemplo 1-2% de la resina catiónica y 0.5-1% de la resina aniónica, puede efectuarse un curtido posterior al cromo, del modo usual con apro-
- 20.
- 25.
- 30.

221538



ximadamente 1-1.5% de Cr_2O_3 . El procedimiento se presta particularmente, también, para la producción de cueros al cromo intensamente rellenados, cuyas partes desfavorables, por ejemplo porciones abdominales, son rellenadas particularmente bien.

5.

El procedimiento puede emplearse con ventaja para la preparación de todas las clases de cuero conocidas, o sea para la preparación de clases de cuero a base de piel rebajada o pellejos animales, como por ejemplo pieles de ciervo y corza, pieles de cordero, oveja, chivo y cabra, pieles de ternera, pellejos de cerdo, pellejos de buey, y otros pellejos de ganado mayor. Además resulta apropiado el procedimiento para el curtido de pellejos de pieles de toda clase, como pieles de potro, cordero, conejo, y de peletería fina, así como para el curtido de pellejos de reptiles. Por consiguiente se puede producir según este procedimiento, por ejemplo cuero para guantes, cuero para indumentaria, cuero para pala de zapatos, cuero aterciopelado, cuero para finalidades técnicas, y similares.

10.

15.

20.

En los siguientes ejemplos, las indicaciones de tantos por ciento se refieren al peso de pieles depiladas, o en caso de curtición previa al cromo, al peso de piel raspada.

E J E M P L O 1

25.

Preparación de cueros blancos, blandos, sólidos a la luz, para fines de vestuario (cuero para guantes).

Pieles depiladas de oveja o cabra (pH 7-7.5) mordenadas son tratadas con

50% de agua (20° C)

4% de una materia curtierte resinosa catiónica de

30.

0.5 mol de hidrocloreuro de guanidina

221538



1955

0.5 mol de dicianidamida

3.0 moles de formaldehido

Tiempo de tratamiento: 3 horas

En el mismo baño tiene lugar, sucesivamente, el tra-

5. tamiento posterior con

aproximadamente 1% de una materia curtiente resinosa
aniónica de

1 mol de dicianidamida

3.5 moles de formaldehido

10. 0.5 mol de bisulfito sódico (1:10-1:15 diluído con
agua).

La materia curtiente resinosa aniónica es adicionada
en solución, paulatinamente dentro de 3/4 a 1 hora, durante
el tratamiento posterior. Ulterior tiempo de tratamiento:

15. aproximadamente una hora.

Se saca las pieles, dejándolas 1-2 días colocadas en
el caballete, se enjuagan y se las lubrica con 2-4% de un
aceite lubricante sólido a la luz. Se obtiene un cuero
blanco, blando, sólido a la luz, que presenta un buen cuerpo
y un tacto flexible.

20.

Se logra un perfeccionamiento ulterior del cuero,
particularmente un tono azulado deseado del color del cuero,
si éste es acidificado seguidamente a un pH de 4.2 a 4.4, en
el mismo baño, con ácido fórmico, siendo posteriormente cur-
tido en el mismo baño con un 0.5% de C_2O_3 (materia curtiente
al cromo usual en el comercio). Tiempo de tratamiento: apro-
ximadamente 1/2 a 1 hora. La elaboración final tiene lugar
del modo usual.

25.

E J E M P L O 2

30.

Después del tratamiento previo con la materia curtien-

221538



5. te resinosa catiónica, indicada en el ejemplo 1, se efectúa en el mismo baño el tratamiento posterior con 0.5 a 1% de un aceite lubricante animal, cationactivo, o con una sal de amonio cuaternaria, por ejemplo con el producto de transposición de éster dodecilcloroacético y dimetilciclohexilamina.

Tiempo de tratamiento: 45 minutos.

A continuación se introduce del mismo modo, paulatinamente, más o menos 1% de la materia curtiente resinosa aniónica, como en el ejemplo 1.

10. Según la blandura y viscosidad deseadas puede lubricarse posteriormente con aceites de lubricación usuales en el comercio.

E J E M P L O 3

Producción de cueros de pala blancos.

15. Pielles depiladas mordentadas de ternera o buey (pH 7-7.5) son sometidas al picklaje con

100% de agua

6% " sal común

1% " alumbre de potasa

20. 0.6 a 0.8% de ácido sulfúrico al 96%

Curtido al cromo:

se efectúa en el baño de picklaje con

0.5 a 0.8% de Cr_2O_3 (usual en el comercio, 33% de materia curtiente básica)

25. Tiempo de tratamiento: 4 horas sin amortiguación

Curtido resinoso:

se efectúa en baño nuevo con

50% de agua (20° C)

5% aproximadamente, de una materia curtiente resi-

30. nosa aniónica de

221538



1 mol de diciandiamida
3.5 moles " formaldehido
0.45 mol " bisulfito

Tiempo de tratamiento: 2 horas.

5. En el mismo baño seguidamente se adiciona paulatina-
mente dentro de una hora

1-2.5% de la materia curtiente resinosa catiónica de

1 mol de diciandiamida
4.5 moles " formaldehido

10. Tiempo ulterior de tratamiento: 1 hora.

Seguidamente se saca las pieles, dejándolas colocadas
en el caballete durante más o menos 1-2 días, se las lava y
acaba del modo normal con medios de engrasado sólidos a la
luz

15. E J E M P L O 4

Preparación de una curtición de carga.

Cueros de ternero o de buey, curtidos al cromo, son
posteriormente tratados en estado no neutralizado (pH 3.8-4)
con

20. 50% de agua (20° C)

5% de una materia curtiente resinosa aniónica de
1 mol de diciandiamida
3.5 moles de formaldehido
0.5 mol de bisulfito.

25. La materia curtiente es adicionada en solución, en 2
a 3 porciones, al baño de tratamiento.

Tiempo de tratamiento: 2 horas

Seguidamente se adiciona paulatinamente en solución
de aproximadamente 4-5%, al mismo baño,

30. 1-2.5% de la materia curtiente resinosa catiónica de



22'538 .3

- 0.5 mol de hidrocloreuro de guanidina
- 0.5 mol " dicianidamida
- 3.0 moles " formaldehido

- dentro de más o menos 1/2 a 3/4 de hora, añadiendo seguidamente 0.2 a 0.5% de amoníaco. El baño se hace completamente claro al final del tratamiento posterior. A continuación los cueros son sacados del baño, neutralizados, enjuagados, teñidos, engrasados del modo usual y aprestados. Se obtiene cueros de grano fino con buen tacto y cuerpo elevado, particularmente en las porciones más blandas del pellejo.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 5

Preparación de una curtición de carga.

- Cueros de ternero y de buey curtidos al cromo, son tratados posteriormente en estado no neutralizado a pH 3.8-4.0 después del raspado con
- 15.

50% de agua (40° C)

5% de la materia curtiente resinosa aniónica de

- 1 mol de dicianidamida
 - 3.5 moles " formaldehido
 - 0.475 mol " bisulfito.
- 20.

Tiempo de tratamiento: 1/4 a 1/2 hora.

- Seguidamente se adiciona al baño de curtición resinoso aniónico, la cantidad de colorante necesaria para la tinte, aproximadamente 0.8 a 1.5% de un colorante para cueros usual (referido al peso de raspado).
- 25.

Tiempo ulterior de tratamiento: aproximadamente 1 1/2 horas.

- En el mismo baño se adiciona seguidamente, despacio y en varias porciones, en aproximadamente una hora 1-2.5% de la materia curtiente resinosa catiónica de
- 30.



221538

- 0.5 mol de hidrocioruro de guanidina
- 0.5 mol " dicianidamida
- 3.0 moles " formaldehido.

Tiempo ulterior de tratamiento: más o menos 1/2 hora.

5. Entonces se neutraliza con 0.2 a 0.5% de amoniaco (al 25%) y al cabo de un tiempo ulterior de tratamiento de alrededor de 1/2 hora, se enjuaga (pH del cuero 5.5) y engrasa del modo usual, secado y acabado de la manera normal.

10. La invención en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.
- 15.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad alemana nº B 31 496 IVd/ 28 a del 19 de junio de 1954.

20. 1. Procedimiento para la producción de cuero, mediante materias curtientes resinosas, c a r a c t e r i z a d o porque se somete pellejos o pieles a un tratamiento combinado con resinas de condensación aniónicas y catiónicas que son obtenidas a base de nitrogenocompuestos orgánicos que contienen grupos amino y/o grupos imino, y de oxocompuestos,
25. así como en el caso de los productos de condensación anió-



221538

cos, adicionalmente, a base de compuestos aptos para la condensación con radicales ácidos de poder hidrodisolvente y que no presentan una afinidad esencial para la fibra de conglutinante.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata juntamente con materias grasas anionactivas, cationactivas o electroneutras.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para los curtidos previo y posterior, se trata juntamente con materias curtientes o materias curtientes grasas, minerales, vegetales, o sintéticas.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en lugar de las materias curtientes resinosas aniónicas y/o catiónicas, se trata con materias curtientes resinosas electroneutras preparadas entera o parcialmente a base de cantidades equimoleculares de estas materias curtientes resinosas aniónicas y catiónicas.

20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se trata con tales materias curtientes resinosas aniónicas, que son obtenidas por condensación de diciandiamida, formaldehido y bisulfito sódico.

25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza tales materias curtientes resinosas catiónicas que son obtenidas por condensación de hidrocioruro de guanidina, diciandiamida y formaldehido.

7. Procedimiento para la producción de cuero.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

30. Madrid, a 3 de mayo de 1955.
p.a.

JAIME ISERN MIRALLES

P. P.

tr: jpt
o/mp.