



287904

287904

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS CURTIENTES",
a favor de la firma alemana BOHME FETTCHEMIE G.m.b.H., domi-
ciliada en DUSSELDORF (Alemania), Henkelstr. 67.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Según un procedimiento conocido por la patente
de solicitud alemana B. 57.150 IV C/39c. se llega a
resinas curtientes características al preparar,
bajo condiciones de procedimiento determinadas, conden-
sados mixtos de dicianidamida y melamina con un al-
5. dehído, en especial formaldehído y sales neutras orgáni-
cas, en especial de ácidos sulfónicos aromáticos. Estos
condensados mixtos tienen la propiedad, que pueden pre-
cipitar una zona ácida de Ph proporcionadamente estrecha
10. y se pueden ceder a los cueros curtidos, que muestran



287904

- unos granos especialmente finos, lo que no se podía alcanzar hasta el presente con resinas curtientes, Para la preparación de estos curtientes de nueva clase resinosa se condensan durante 1/2 a 3 horas, a temperaturas entre 50°-100° C, por regla general 80° C, mezclas de diciandiamida y melamina en proporción molar 0,35-0,60 de diciandiamida y 0,40-0,65 de melamina con 2,5-4,5 moles de formaldehído, con lo que se añade en un estadio de condensación cualquiera, o también después de la condensación, 0,2-0,4 moles de una sal neutra de un ácido sulfónico aromático.
- 5.
- 10.

- En la forma ulterior de este modo operativo se ha observado, que no es preciso, para la preparación de las resinas según el procedimiento indicado, utilizar como componentes de ácido sulfónico, sales de ácidos sulfónicos aromáticos, Asimismo, estas sales se pueden sustituir muy ventajosamente por sales del ácido lignínulfónico así por ejemplo por sales alcalinas, amónicas o amínicas de este ácido sulfónico.
- 15.

- Estas sales obtenibles como residuo económico (lejía sulfúrica) tienen la ventaja, de que el cuero recibe mayor abundancia, y de que es de interés práctico una serie completa de calidades de cuero, en la que no tiene importancia un cierto grano aumentado.
- 20.

- Además se ha encontrado que en el procedimiento antes mencionado, puede, asimismo reemplazarse total o parcialmente la diciandiamida por urea o un derivado de urea, como por ejemplo etilenurea, sin que cambien decisivamente las propiedades de las resinas.
- 25.

- Las resinas obtenibles de esta forma mediante sales
- 30.



237904

- de ácidos sulfónicos aromáticos no precipitan especialmente en la zona neutra de pH. Se inicia primero una precipitación, si los productos de condensación se mantienen a un valor de pH por debajo de 6, la dosis principal de las resinas de condensación desciende
5. aproximadamente entre 5,5-3,5. La zona de pH depende en la extensión deseada de la composición de la resina y del grado de condensación. Además se puede elevar el valor del pH aumentando la duración de condensación.
10. Se puede variar la proporción molar dentro de 0,2-0,8 moles de urea o bien 0,8-0,2 moles de melamina y se emplea sobre 1 mol de mezcla de carbamida, aproximadamente 2,5-4,5-moles de formaldehído. Se utiliza como adición de ácido sulfónico, igual que en la patente principal, 0,2-0,4 moles de sales neutras de un ácido sulfónico aromático o, como se ha descrito anteriormente, sales de ácido ligninsulfónico, que se incorporan al inicio o durante la condensación, o se pueden adicionar después de la condensación. La condensación se realiza dentro de los mismos límites de temperatura y espacio de tiempo, como en la patente principal. Las soluciones de condensado obtenidas se concentran en vacío, se seca sobre el cilindro, o se rocian asimismo a 80-100°.
15. El caracter del cuero, que se obtiene con las mejores resinas curtientes, puede depender bajo condiciones por lo demás iguales en la extensión deseada de las proporciones de dosis de urea a melamina. A mayores partes de urea llegan a ser los cueros fuertemente granulados, y más planos, y a mayores partes de melamina llegan a
- 20.
- 25.



287904

ser los cueros de mayor plenitud con granos parcialmente algo más bastos.

5. Las resinas curtientes, de acuerdo con la invención, son adecuadas de preferencia para las combinaciones curtientes con curtientes minerales, en especial para la piel de buey, ternera, oveja y cabra, piel de animales ~~al~~ vajés y pellegos para la preparación de cueros para vestir y otros tipos de cuero curtidos al cromo o también curtidos al aluminio. Para la preparación de los
10. cueros se efectúa según cada tipo de cuero, un engrasado antes de la curtición de resina, y asimismo se ha de tener en consideración el engrasado posterior.

EJEMPLO 1.

- 21,0 partes en peso de melamina
15. 14,0 partes en peso de diciandiamida
- 125,0 partes en peso de solución al 30% de formol
- 35,0 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico, se calienta durante 15 minutos a 90-95° en una caldera con agitador. La solución se seca seguidamente por
20. rociado. La temperatura de secado es de unos 85°.

Se obtiene un polvo soluble en agua, de color pardo, que se precipita de nuevo de la solución acuosa por acilación.

25. Se obtiene un producto igual, si se hace reaccionar primero melamina, diciandiamida y formaldehído en las proporciones de dosis indicadas, el condensado obtenido se seca, y el condensado seco se mezcla con la dosis indicada del ligninsulfonato sódico técnico. Ade-



287904

- más, también se puede mezclar una solución del condensado melamina/diciandiamida/formaldehído con una solución del ligninsulfonato sódico técnico en las proporciones de dosis indicadas para valores de pH superiores a 5, sin que se produzca una precipitación. Sin embargo, la mezcla se efectúa con soluciones que se regulan a un valor de pH de 4,5 se sustituye inmediatamente la precipitación del condensado de melamina-diciandiamida-formaldehído que se retiene en esta zona de pH similarmente como una resina catiónica, mediante ligninsulfonato sódico aniónico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Cuero de buey neutralizado al cromo se trata con
- 100% de agua de 60°C
- 1% de un curtiente sintético fenólico, que contiene grupos de ácido sulfónico.
- Tiempo de circulación en la cuba: 10 minutos aproximadamente.
- En el mismo baño se lubrica con
- 0,5% de un aceite lubricante usual en el mercado, y seguidamente se cede en el mismo baño.
- 4% de la resina curtiente anterior.
- Tiempo de circulación ulterior; unos 40 minutos.
- Ahora se realiza en el mismo baño el engrasado verdadero del cuero con 5,5% de grasa pura de una mezcla de aceite lubricante usual en el mercado y la curtición posterior prosigue todavía otros 45 minutos. A continuación se acila ligeramente el baño curtiente con un 0,5% de ácido



287904

fórmico. La circulación del curtiente prosigue otros 10 minutos. El cuero se seca seguidamente en forma usual y se elabora.

EJEMPLO 2.

5. 19.0 partes en peso de melamina
12,5 partes en peso de diciandiamida
31.0 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico.
4,5 partes en peso de bisulfito sódico en forma de polvo.
10. 112,0 partes en peso de solución de formol al 30%.
se calientan durante 30 minutos a unos 80-85° C en una caldera con agitador. Se obtiene una solución de resina, de color pardo, de la que precipita la resina al acilar.

1
5.

EJEMPLO 3.

- 15.5 partes en peso de diciandiamida
11.0 partes en peso de urea
28.0 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico.
20. 5.0 partes en peso de bisulfito sódico en forma de polvo
140.0 partes en peso de solución de formol al 30%, se calientan a 80° C durante 60 minutos, en una caldera con agitador, y la solución total se seca seguidamente por rociado. Se obtiene un polvo de resina soluble en agua.
- 25.



287904

En las soluciones acuosas se puede precipitar la resina por acilación.

5. Análogamente al ejemplo 1 puede prepararse primero un condensado soluble en agua de diciandiamida, urea, formaldehído y bisulfito sódico y el polvo de resina secado con cuidado de mezcla con el ligninsulfonato. La mezcla se conduce similarmente como el producto preparado por condensación común de todos los componentes. De las soluciones precipita el condensado por el ligninsulfonato sódico presente a un valor de pH por debajo de 3-3,5.

EJEMPLO 4.

15. 10,5 partes en peso de melamina
14,0 partes en peso de diciandiamida
5,0 partes en peso de urea
30,0 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico.

20. 125.0 partes en peso de solución de formol al 30%, se calientan a 85° C, durante 120 minutos en una caldera con agitador. Seguidamente se seca la solución de resina por evaporización en vacío. Se obtienen una resina fácilmente soluble en agua. De las soluciones acuosas precipita la resina por acilación.

25. Análogamente al ejemplo 1, también puede prepararse aquí primero un condensado de melamina diciandiamida, urea y formaldehído, con lo que se obtiene un polvo de resina soluble en agua tras cuidadoso secado, al cual se adiciona el ligninsulfonato. De las soluciones acuosas precipita la mezcla a unos valores de pH por debajo de



287904

3,5-4.

EJEMPLO 5.

- 5. 8,5 partes en peso de melamina
- 11,0 partes en peso de diciandiamida
- 8.0 partes en peso de urea
- 23.5 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico
- 8,0 partes en peso de bisulfito sódico en polvo
- 10. 137.5 partes en peso de solución de formol al 30%, se calientan a 85° C durante 120 minutos en una caldera con agitador. Seguidamente se seca la solución de resina en un cilindro secador. La temperatura de secado es de unos 80-90° C. Se obtiene una resina soluble en agua de cuyas soluciones acuosas precipita la resina por acilación.
- 15.

EJEMPLO 6.

- 20. 21.0 partes en peso de melamina
- 10.0 partes en peso de urea
- 30.0 partes en peso de ligninsulfonato sódico técnico.
- 125.0 partes en peso de solución de formol al 30%, se calientan a 83-87°, durante 50 minutos, en una caldera con agitador.
- 25. Seguidamente se seca la solución acuosa de resina por rociado. La temperatura es de 85-90° C. Se obtiene



287904

un polvo de resina soluble en agua, facilmente higroscópico. De las soluciones acuosas precipita la resina por acilación.

EJEMPLO 7.

5. 21.0 partes en peso de melamina
10.0 partes en peso de urea
36.0 partes en peso de dinaftilmetandisulfonato sódico.
125.0 partes en peso de solución de formol al 30%,
10. se calientan a unos 85°, durante una hora en una caldera con agitador. La solución de resina se seca a unos 85-90° C por rociado. Se obtiene un polvo de resina soluble en agua, facilmente higroscópico. De las soluciones de resina precipita la resina por acilación.
15. Después de la neutralización con bicarbonato sódico al 1% se curte posteriormente piel de buey curtida al cromo con aproximadamente
70% de agua a 60° C
4-6% del condensado de resina anterior
20. Tiempo de circulación: 40 minutos.
Seguidamente se adicionan en el mismo baño, 1,5-2% de óxido cromoico (como 33% de curtiente de cromo básico) o 0,5-1,5% de óxido de aluminio (como curtiente al aluminio usual en el mercado). Tiempo ulterior de circulación: 60 minutos. Breve enjuagado y lubricado en el nue-
- 25.



287904

vo baño como en el ejemplo 1, Se obtiene cuero con granos sólidos, finos, suaves y con plenitud especialmente buena.

= . =



NOTA

287904

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente alemana nº B 67 206 IVd/39 c, depositada el 11 de Mayo de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la preparación de resinas curtientes, caracterizado porque se utilizan como componentes de partida en lugar de las sales alcalinas de ácidos sulfónicos aromáticos, total o parcialmente sales de ácidos ligninsulfónicos y/o en lugar de melamina, total o parcialmente urea o derivados de urea.
10. 2. Procedimiento, según se define en la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza adicionalmente en lugar de la dicianidamida, total o parcialmente urea o derivados de urea.
15. 3. Procedimiento para la preparación de resinas curtientes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20. Madrid, a 10 de Mayo de 1.963

BÖHME FETTCHENIE GmbH.

p. a.

JAIÑE ISERN MIRALLES

P.P.

