



1967

331163

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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad Alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA EL ADOBO DE CUERO".

Memoria descriptiva

5 Para mejorar la superficie del cuero se aplican sobre el cuero soluciones o dispersiones que contienen agentes de liga, pigmentos, agentes de ablandamiento, ceras y similares mediante cepillo, tabla de peluche o pistola pulverizadora. Mediante tal tratamiento, denominado adobo, tiene que mejorarse el aspecto del cuero y comunicárselo a su superficie una mayor resistencia a las influencias mecánicas, como arañazos, rozaduras o golpes, y a la acción del agua, de la suciedad y de disolventes.

10 Para el adobo del cuero se emplean agentes de liga formadores de película, y precisamente, por una parte, productos termoplásticos, dispersiones de copolímeros en la mayoría de los casos, y, por otra, productos no termoplásticos, como caseína, albúmina, caseína modificada o productos sintéticos de propiedades análogas a las de la caseína. Los



1967

15 productos termoplásticos encuentran empleo en el tratamiento para el
planchado y los agentes de liga no termoplásticos ante todo en el tra-
tamiento de glaseado. Los agentes de liga no termoplásticos, sin embargo,
son empleados también en una determinada proporción como adición en el
tratamiento de planchado para mejorar la solidez a la plancha caliente,
a las rozaduras en seco y a los disolventes. Además, se añaden muchas
veces a los aprestos.

20 Ahora bien, se ha comprobado que los mencionados agentes de liga
no termoplásticos, a pesar de muchas buenas propiedades, no satisfacen
en todo sentido las cada vez mayores exigencias de la práctica, ya que en
la mayoría de los casos producen adobos de glaseado demasiado poco sóli-
dos a las rozaduras en húmedo, y respectivamente empeoran la solidez a
25 las rozaduras en húmedo de los adobos de planchado, al ser empleados en
un determinado porcentaje. Aun cuando un endurecimiento de los adobos por
tratamiento con solución de formaldehído o soluciones de formaldehído que
contienen sales de cromo y respectivamente de aluminio trae consigo una
pequeña mejora de la solidez a las rozaduras en húmedo, el mismo no pudo
30 sin embargo tampoco proporcionar resultados completamente satisfactorios.

Ahora bien, se ha comprobado que, como agentes de liga no termoplás-
ticos para el adobo de cuero, pueden emplearse con particular ventaja
productos de condensación de alquilaniminas y urea, derivados de urea. La
conveniencia de estos productos de condensación como agentes de liga no
35 termoplásticos para el adobo de cueros no era de prever, ya que estos
productos, al ser vertidos y al secar, no producen película alguna. Sin
embargo, en un tal ensayo, la formación de una película constituye en
general la condición preliminar para que un producto sea adecuado como
agente de liga para el adobo de cuero. Se comprobó, además, que se obtie-
ne una película imprevistamente dura e insoluble en agua y disolventes -
40 lo que no deja de ser sorprendente - cuando los productos de condensación
de alquileniminas y urea son endurecidos mediante un tratamiento ulterior
del cuero revestido de productos de condensación con una solución de for-
maldehído o con una solución de formaldehído que contiene sales de cromo
solubles en agua.

45 Por tanto, la presente invención concierne a un procedimiento para el
adobo de cuero con soluciones acuosas de agentes de liga no termoplásticos,



UN. 1967

aplicando sobre el cuero una solución o dispersión que contiene productos de condensación de etileniminas y de urea o derivados de urea, y endureciendo a continuación por tratamiento con una solución acuosa de formaldehído que contiene eventualmente sales de cromo solubles en agua.

Se ha comprobado, además, que se obtienen adobos sorprendente y particularmente sólidos al agua y a los disolventes si se emplean productos de condensación de alquileniminas y urea juntamente con caseína. En lugar de caseína, pueden emplearse albúmina caseína modificada, por ejemplo caseína oxietilada, o también agentes de liga sintéticos y no termoplásticos, como por ejemplo copolímeros de estírol y anhídrido maleico, así como eventualmente acrilonitrilo. Debido a la acción del formaldehído sobre la mezcla de productos de condensación de alquileniminas con urea y caseína, u otros agentes de liga no termoplásticos conocidos de la clase anteriormente mencionada, se produce evidentemente una reacción de reticulación entre los productos de condensación y los agentes de liga no termoplásticos mencionados, que conduce sorprendentemente a un considerable aumento de la solidez al agua y a los disolventes de la película de adobo.

La relación en la cual los productos de condensación utilizados según la invención son empleados juntamente con la caseína o los otros agentes de liga no termoplásticos mencionados puede oscilar dentro de amplios límites. Preferiblemente, se emplean, por cada parte en peso del producto, de condensación, de dos a cinco partes en peso de caseína y/o de otros agentes de liga no termoplásticos.

Los cueros adobados con los productos de condensación de alquilenimina y urea revelan, además de las propiedades características de los agentes de liga no termoplásticos, como por ejemplo la aptitud al glaseado y buena solidez a las rozaduras en seco, una solidez a las rozaduras en húmedo y una susceptibilidad de nuevo pulimento particularmente buenas y se distinguen, además, por un buen brillo y un tacto agradable.

La obtención de los productos de condensación de alquilenimina y urea empleados según la invención puede verificarse por procedimientos conocidos, describiéndose, por ejemplo, en la Memoria de la Patente alemana 907.698. Como materia prima para la obtención de los productos



1967

85 de condensación pueden emplearse urea o sus derivados alquílicos, ari-
licos o aralquílicos, por ejemplo etel-, butil-, fenil-, o bencilurea.
Como alquileniminas adecuadas, menciónense la etilenimina, las propile-
nimas y los productos de polimerización de bajo peso molecular de
estas iminas. Para el empleo como agentes de liga en el adobo según la
presente invención son de considerar, ante todo, los productos que se
obtienen por condensación de 1 mol de urea y respectivamente de urea
90 sustituida, con aproximadamente 0,5 - 4 mol de alquilenimina, preferi-
blemente etilenimina.

95 El adobo del cuero con los agentes de liga empleados según la inven-
ción puede realizarse de manera en sí conocida. Por ejemplo, se puede
aplicar sobre el cuero la solución acuosa de los agentes de liga emplea-
dos según la invención, solución que puede contener las adiciones corrien-
tes para el adobo de cuero como por ejemplo tintes de cubrimiento, agentes
de ablandamiento, colorantes de embellecimiento y similares, y ello de un
modo cualquiera, como por ejemplo mediante tabla de peluche, cepillo o
100 pistola pulverizadora. Para los adobos de glaseado, se emplean los pro-
ductos de condensación de alquilenimina y urea ventajosamente en mezcla
con caseína o los otros agentes de liga no termoplásticos mencionados
anteriormente. Para evitar las precipitaciones al mezclarse los produc-
tos de condensación débilmente catiónicos con otros medios auxiliares
de adobo aniónicos en la mayoría de los casos, se añade convenientemente
a las mezclas un poco de amoníaco, por ejemplo un 3 - 10% de una solu-
105 ción acuosa de amoníaco al 25%, referido al productos de condensación
empleado. En lugar de amoníaco, pueden emplearse también otras adiciones
de efecto estabilizador, como mono-, di o trietanolamina, al baño de
adobo.

110 Después de aplicar sobre el cuero el baño de adobo, se endurece ma-
diante tratamiento con una solución acuosa de formaldehído que puede
contener eventualmente una sal de cromo soluble en agua. Entonces, es-
pecialmente cuando se emplea simultáneamente caseína u otros agentes de
liga no termoplásticos conocidos, se produce una amplia reacción de reti-
culación también entre los dos componentes de liga, con lo cual se consi-
115 gue una solidez al agua y una posibilidad de nuevo pulimento del adobo



120 particularmente elevadas. El endurecimiento con una solución de formaldehído es realizado ventajosamente con un valor pH ácido de aproximadamente 3,5 hasta aproximadamente 6,5. La regulación ácida de la solución de formaldehído es realizada preferiblemente mediante adición de un adecuado ácido orgánico, como ácido fórmico o ácido acético. Para el endurecimiento, se emplean en general soluciones acuosas de formaldehído de un contenido de formaldehído de aproximadamente un 5 - 30%.

125 Los productos de condensación de alquileniminas y urea empleados según la invención como agentes de liga no termoplásticos pueden, además, ser empleados juntamente con las dispersiones de copolímeros corrientes como agentes de liga termoplásticos también en el adobo de planchado y conducen a una mejora de la solidez a las rozaduras y al planchado en caliente de los adobos. Lo mismo que en el adobo de glaseado, pueden también ser añadidos al baño de adobo en mezcla con caseína y/o los otros agentes
130 de liga no termoplásticos mencionados anteriormente. También en este caso, es ventajosa una fijación con formaldehído para mejorar la solidez a la rozadura en húmedo. La adición de amoníaco o de las etanolaminas mencionadas anteriormente al baño de adobo es también de recomendar para evitar las precipitaciones. Como los productos de condensación empleados
135 según la invención son débilmente catiónicos, la adición a dispersiones de copolímero es posible en general sólo cuando éstas no contienen cantidades demasiado grandes de emulgadores aniónicos.

140 Debe considerarse extraordinariamente sorprendente el que, procediendo así, se mejore con la adición de los productos de condensación de alquileniminas y urea la solidez a las rozaduras y al planchado en caliente de los adobos de planchado, sin que empeore al propio tiempo a consecuencia de ello la solidez a las rozaduras en húmedo de los adobos, como es el caso cuando se añaden a los baños de adobo de planchado sólo los agentes de liga no termoplásticos hasta aquí conocidos.

145 En los ejemplos de ejecución siguientes - siempre que no se diga explícitamente otra cosa - las partes son partes en peso y los porcentajes son porcentajes en peso.

Ejemplo 1

150 Se trata de la siguiente manera un boxcalf teñido preliminarmente en cuba con colorantes de anilina:



Fondo : 2 aplicaciones de peluche con una mezcla de :
50 partes de un adobo acuoso al 50% de rojo de óxido de hierro
(véase Col. Ind. (1956), nº 77491),
100 partes en peso de una solución de caseína al 10% que contiene
10 partes en peso de un aceite de ricino sulfonado, y
840 partes en peso de agua.

Después de la aplicación, se seca el cuero y se plancha a mano.

Color de
cubrimiento: 1 aplicación de peluche y 2 aplicaciones por rociado de la
siguiente composición:

50 partes en peso de una preparación acuosa al 50% de rojo
de óxido de hierro (véase Col. Ind. (1956), nº 77491),
120 partes en peso de una solución acuosa de caseína al 10%,
15 partes en peso de un aceite de ricino sulfonado,
3 partes en peso de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
40 partes en peso de una solución acuosa al 25% de un producto
de condensación de 1 mol de urea y 1 mol de etilenimina,
770 partes en peso de agua.

Después de la segunda aplicación por pulverización, se fija rociando
con una solución acuosa de formaldehído al 10%. Luego se seca el cuero
y se glasea ligeramente.

Aprresto: 1 aplicación por pulverización de una solución de la siguiente
composición:

100 partes de una solución de caseína al 10%,
20 partes de una solución acuosa de albúmina de sangre al
10%,
10 partes de un aceite de ricino sulfonado,
8 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
72 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de
condensación de 1 mol de urea y 2 mol de etilenimina,
790 partes de agua.

Inmediatamente a continuación, se endurece por pulverización con una
solución acuosa de formaldehído al 10%, después de lo cual se seca y glasea
el cuero.



1967

Ejemplo 2

Se rocía con un apresto de la composición que se indica a continuación un cuero boxcalf de florado y adobado de manera conocida con empleo de pigmentos corrientes de comercio y de un baño corriente que contiene una dispersión de polietilacrilato y agente de ablandamiento:

- 100 partes de una solución acuosa de caseína al 10%,
- 15 partes de un aceite de ricino sulfonado,
- 20 partes de una emulsión acuosa de una cera de mediana dureza,
- 60 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de condensación de 1 mol de urea y 3 mol de etilenimina,
- 805 partes de agua.

Después del apresto, se endurece rociando con una solución acuosa de formaldehído al 10%, y luego se seca y plancha con una prensa de planchar a 70° C. y 150 atm. relativas.

Ejemplo 3

Se adoba de la siguiente manera un cuero de vaca al cromo ligeramente curtido ulteriormente y tratado con papel de lija:

- Fondo :
- 2 aplicaciones de peluche de la siguiente composición:
 - 100 partes de un preparado acuoso al 50% de rojo de óxido de hierro (véase Col. Ind. (1956), nº 77491),
 - 20 partes de un aceite de ricino sulfonado,
 - 180 partes de una solución acuosa al 10% de caseína,
 - 5 partes de una solución acuosa al 25% de amoníaco,
 - 30 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de condensación de 1 mol de urea y 1 mol de 1,2-propilenumina,
 - 665 partes de agua.

Después del tratamiento de fondo, se seca el cuero.

Color de

cubrimiento: 2 aplicaciones de rociado de una mezcla de la siguiente composición:



N. 1967

220 850 partes del baño de fondo indicado anteriormente,
80 partes de una solución de caseína al 10%,
5 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
5 partes de un aceite de ricino sulfonado,
60 partes de una solución acuosa al 25% de 1 mol de urea y
1 mol de 1,2-propilenimina.

225 Después de secar, se rocía con el apresto indicado en el Ejemplo 2,
se endurece tratando con una solución de formaldehído al 10%, se seca y
se plancha a 70° C y 150 atm. relativas.

Ejemplo 4

Se adoba de la siguiente manera un cuero de cocodrilo teñido preli-
minariamente y de manera corriente en cuba con colorantes ácidos:

230 Fondo : 1 aplicación por rociado de una solución de 20 g del colo-
rante básico de cuero (véase Col. Ind. (1956), nº 46040)
y 5 g de ácido acético en un litro de agua.

A continuación, se seca el cuero y se glasea ligeramente.

235 Color de
rociado : 3 aplicaciones de rociado de la siguiente composición:
20 partes de un preparado acuoso al 30% del colorante de
pigmento (véase Col. Ind. (1956), nº 20040),
80 partes de una solución acuosa de caseína al 10%,
15 partes de un aceite de ricino sulfonado,
240 5 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
60 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de
condensación de 1 mol de urea y 3 mol de etilenimina,
820 partes de agua.

245 Entre las distintas aplicaciones se endurece con una solución acuosa
de formaldehído al 10% y a continuación se seca.

Apresto : 1 aplicación por rociado de una mezcla de la siguiente com-
posición:
120 partes de una solución acuosa de caseína al 10%,
5 partes de un aceite de ricino sulfonado,



1967

250 5 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
70 partes de una solución acuosa al 25% de un producto de
 condensación de 1 mol de urea y 4 mol de etilenimina,
800 partes de agua.

255 A continuación, se endurece rociando con una solución acuosa de for-
maldehído al 10%, se seca y se glasea.

Ejemplo 5

Un cuero de cabrito, tañido preliminarmente en cuba con colorantes
ácidos de manera corriente, es adobado como sigue:

260 Fondo : 2 aplicaciones de peluche con una mezcla de la siguiente com-
 posición:
 50 partes de un preparado acuoso al 5% de amarillo de óxido
 de hierro (véase Col. Ind. (1956), nº 77492),
 100 partes de una solución acuosa de caseína al 10%,
 30 partes de una solución acuosa al 20% de un producto de con-
265 densación de 1 mol de etilurea y 2 mol de etilenimina.
 20 partes de un aceite de ricino sulfonado,
 800 partes de agua.

270 Después de la segunda aplicación, se endurece rociando con una solu-
ción acuosa que contiene un 10% de formaldehído y un 3% de sal de cromo.
A continuación, se seca y se glasea ligeramente.

275 Color de ro-
 ciado: Se rocía dos veces el cuero sometido a tratamiento de fondo con
 una solución de la siguiente composición:
 10 partes de una preparación acuosa al 50% de amarillo de óxi-
 do de hierro (véase Col. Ind. (1956), nº 77492),
 80 partes de una solución acuosa de caseína al 10%,
 40 partes de una solución de albúmina al 10%,
 5 partes de una solución acuosa de amoníaco al 25%,
 20 partes de una solución acuosa al 20% de un producto de con-
280 densación de 1 mol de etilurea y 3 mol de etilenimina.

Después de la segunda aplicación, se endurece de la manera corriente,
se seca y se glasea.



285 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el día 16 de Septiembre de 1965, bajo el número F 47 207 IVc/28a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

=====

- 290 1). Procedimiento para el adobo de cuero con agentes de liga no termoplásticos, caracterizado por el hecho de aplicarse al cuero una solución acuosa que contiene productos de condensación de alquileniminas y urea o derivados de urea, como agente de liga no termoplástico, y endurecerse a continuación el adobo mediante tratamiento con una solución acuosa de formaldehído con un contenido aproximado de formaldehído de un 5-30%, que contiene eventualmente sales de cromo solubles en agua.
- 295 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse los productos de condensación de alquileniminas y urea o derivados de urea juntamente con caseína u otros conocidos agentes de liga no termoplásticos, en proporciones variables dentro de amplios límites, preferiblemente de 2 a 5 partes en peso de caseína y/o otros agentes de liga no termoplásticos, por cada parte en peso del producto de condensación.
- 300 3). Procedimiento para adobar para el planchado de cuero con dispersiones de copolímeros, caracterizado por añadirse a los baños de adobo productos de condensación de alquileniminas y urea o derivados de urea, así como eventualmente, además, caseína u otros agentes de liga no termoplásticos, ejecutarse de la manera corriente el adobo y realizarse a continuación una fijación con solución de formaldehído con un contenido aproximado de formaldehído de un 5-30%, que puede contener eventualmente sales de cromo solubles en agua.
- 305 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por el hecho de que, cuando se emplean productos de condensación de alquileniminas y ureas o derivados de urea juntamente con otros conocidos agentes de liga, se les añade a los baños de adobo amoníaco, por ejemplo, un 3-10% de una solución acuosa de amoníaco al 25% referida al producto de condensación empleado, o una etanolamina con fines de estabilización.
- 310 5). Cuero adobado por los procedimientos de las reivindicaciones 1) a 4).
- 315 6). "PROCEDIMIENTO PARA EL ADOBO DE CUERO".



1967

Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de Septiembre de 1.966

[Handwritten signature]