



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 88106 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C14C003/04 A

C14C003/28 B

C14C003/18 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1988.07.26	(73) <i>Titular(es):</i> BASF AKTIENGESELLSCHAFT CARL-BOSCH STRASSE 38 6700 LUDWIGSHAFEN DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1987.07.28 DE 3724868	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.06.30	(72) <i>Inventor(es):</i> ORTWIN SCHAFFER DE WOLFGANG REUTHER DE ROLF FIKENTSCHER DE DIETRICH LACH DE ROLF STREICHER DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 10/93 1993.10.25	(74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA O CURTIMENTO DE COURO E PREPARAÇÃO DE AGENTES AUXILIARES DO CURTIMENTO DE COURO

(57) *Resumo:*

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 88 106

REQUERENTE: BASF AKTIENGESELLISCHAFT, alemã, com sede em D-6700 Ludwigshafen, República Federal da Alemanha.

EPIGRAFE: " PROCESSO PARA O CURTIMENTO DE COURO E PREPARAÇÃO DE AGENTES AUXILIARES DO CURTIMENTO DE COURO ".

INVENTORES: Klaus Ebel, Wolfgang Reuther, Rolf Fikenscher, Dietrich Lach, Rolf Streicher, Ortwin Schaffer.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. República Federal da Alemanha em 28 de Julho de 1987, sob o nº P 37 24 868.5.

Wifama

P. I. Nº. 88.106

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA O CURTIMENTO DE COURO E
PREPARAÇÃO DE AGENTES AUXILIARES
DO CURTIMENTO DE COURO"

que apresenta

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, indus-
trial, com sede em D-6700 Ludwi-
gshafen, República Federal
da Alemanha

RESUMO:

A invenção refere-se ao processo para o curtimen-
to de couro em banhos aquosos, caracterizado por se tratarem
as peças de couro com um produto de condensação de melamina
e glioxal e/ou ácido glioxílico eventualmente sob a forma de
um sal de metal alcalino, e eventualmente com um composto
aromático com pelo menos um grupo hidroxilo fenólico ou even-
tualmente com um composto condensável contendo um grupo reac-
tivo que contém azoto, numa quantidade compreendida entre 4
e 20% em peso em relação ao peso do couro, a uma temperatura
compreendida entre 20 e 50°C e, em seguida, se tratar com
um composto de alumínio, de zircônio ou titânio, como mate-
rial de curtimento mineral, numa quantidade compreendida en-
tre 4 e 16% em peso em relação ao peso do couro podendo a
primeira e a segunda fase ser trocadas uma com a outra.

Wifama

- 2 -

Ela refere-se ainda ao processo para a preparação dos referidos produtos de condensação.

A presente invenção refere-se a um agente auxiliar do curtimento de couro, obtido por condensação de melamina com glioxal e/ou ácido glioxílico e eventualmente com um composto aromático que possui um grupo hidroxílo fenólico ou eventualmente, com um composto azotado condensável, a sua preparação e utilização assim como a um processo para o curtimento com este produto de condensação em combinação especialmente com agentes de curtimento derivados de alumínio.

O curtimento com sais de crómio constitui um dos mais importantes processos de curtimento. Existe, no entanto, um interesse crescente pelo processo de curtimento de couro com sais inorgânicos isentos de crómio, por exemplo, por causa da eliminação de águas residuais de esgoto contendo crómio. Em vez de compostos de crómio, utilizam-se por exemplo compostos de alumínio, titânio ou zircónio na forma dos seus sais. No entanto, especialmente no caso de se utilizarem apenas compostos de alumínio, o couro obtido tem temperaturas de encolhimento insuficientes. Em geral, as temperaturas de encolhimento de 90°C e o mais possível próximas de cerca de 100°C são as mais preferidas. Além disso, na grande maioria dos casos, constitui um inconveniente a relativamente fácil de arrastamento possibilidade dos compostos de curtimento de alumínio por lavagem, isto é, numa limitada resistência à água do couro.

Em J. Amer. Leather Chem. Assoc., 76 (1981), pág. 230-244, descreve-se a utilização da combinação de extracto

de mimosa com compostos de alumínio como um processo alternativo para o curtimento com crómio. Neste processo de curtimento, constitui um inconveniente a tonalidade castanha do couro provocada pelo extracto de mimosas assim como a insuficiente fixidez à acção da luz do couro curtido.

A condensação de melamina com os mais diversos aldeídos é já conhecida desde há muito tempo, por exemplo, a reacção de melamina com glioxal e, em seguida, com aldeído fórmico para obtenção de um agente auxiliar têxtil, é o objecto da Patente Norte-Americana Nº. 2 574 114. Os produtos da condensação da melamina com ácido glioxílico e glioxal e eventualmente com um composto com grupos hidroxilo fenólicos ou eventualmente com amidas, imidas ou aminas não são ainda conhecidos até agora.

O objectivo da presente invenção consiste em proporcionar um agente de curtimento ou um agente auxiliar do curtimento para um processo de curtimento isento de crómio com o qual se evitam os inconvenientes da insuficiente fixidez à acção da luz e a coloração castanha do couro obtido pelo processo de curtimento com mimosa-alumínio.

Atinge-se o referido objectivo com um processo para o curtimento de couro com um agente auxiliar do curtimento à base de um produto de condensação de melamina com glioxal e/ou ácido glioxílico e eventualmente com um composto aromático com pelo menos um grupo hidroxilo fenólico ou eventualmente com um grupo reactivo contendo azoto; pertence também ao âmbito da presente invenção a preparação e a utilização deste agente auxiliar do curtimento conjuntamente com agentes de curtimento minerais isentos de crómio.

O objecto da presente invenção é um processo para o curtimento de couro em banhos aquosos, com a qual as peles previamente depiladas são tratadas com um produto de con

Wifama

- 4 -

densação de melamina e glioxal e/ou ácido glioxílico eventualmente sob a forma de um sal de metal alcalino e eventualmente com um composto aromático com um grupo hidroxilo fenólico escolhido do grupo que consiste em ácido fenol-sulfónico, ácido sulfossalicílico, ácido salicílico ou 8-hidroxiquinolina ou eventualmente um composto condensável contendo um grupo reactivo que contém azoto, numa quantidade compreendida entre 4 e 20% em peso, em relação ao peso da pele, a uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C e, em seguida, são tratadas com um composto de alumínio, de zircónio ou de titânio como agente de curtimento mineral, numa quantidade compreendida entre 4 e 16% em peso, em relação ao peso da pele, a uma temperatura compreendida entre 20 e 45°C, podendo a ordem das referidas primeira e segunda operações ser trocadas.

O processo de acordo com a presente invenção origina um couro com elevadas temperaturas de encolhimento compreendidas entre 90 e 98°C. Ao contrário da conhecida cor castanha do couro curtido com miosa-alumínio, a cor do couro curtido de acordo com a presente invenção é cor de marfim a branco e o couro apresenta uma muito boa fixidez à luz. Uma outra vantagem reside no facto de a cor própria clara também se manter inalterada por armazenagem durante longos períodos de tempo a temperaturas elevadas de, por exemplo, 60 a 80°C.

Seguidamente, esclarece-se mais pormenorizadamente o processo de acordo com a presente invenção.

A matéria prima empregada é constituída usualmente por peles depiladas, por exemplo, peles de vitela com espessuras compreendidas entre 1,5 e 4 mm.

A tina de depilagem com o banho aquoso de depilagem é convenientemente empregada em comprimento de 30 a 200%, de preferência, 50 a 100%.

Wifama

- 5 -

Os produtos de condensação que se utilizam no processo de acordo com a presente invenção são obtidos por condensação de 1 mole de melamina com 1 a 8 moles, de preferência, 2 a 6 moles de ácido glioxílico eventualmente sob a forma de um sal de metal alcalino e/ou 1 a 8 moles, de preferência, 2 a 6 moles de glioxal, sendo a soma das moles de ácido glioxílico ou dos seus sais e glioxal compreendida entre 4 a 9, de preferência, entre 5 a 7, em solução aquosa a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C, de preferência, entre 40 e 90°C.

Na condensação de melamina com glioxal obtêm-se, por simples aquecimento a temperaturas de 40 a 80°C, soluções de resina se empregarem mais do que 5 moles, em especial, 5,1 a 8 moles,

No caso de se empregarem menores quantidades de glioxal, por exemplo, por mole de melamina 5 moles de glioxal ou menos, especialmente, 1 a 5 moles, as soluções de resina solidificam ao fim de um curto intervalo de tempo. Neste caso, é possível preparar soluções de resina solúvel se a condensação se efectuar em presença de 0,1 a 2,0 equivalentes de um ácido protónico forte a mediamente forte por mole de melamina. Os ácidos protónicos convenientes são, por exemplo, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenossulfónico, ácido fórmico, ácido acético, etc..

A condensação de melamina com ácido glioxílico ou com um sal de metal alcalino, em especial, com o sal de sódio do ácido glioxílico por aquecimento de preferência a temperaturas de 50 a 90°C. Também se podem utilizar misturas de ácido glioxílico e um sal de metal alcalino.

Obtêm-se sempre soluções límpidas, diluíveis com água.

Obtêm-se produtos de condensação especialmente pre

W. J. ...

feridos por condensação de 1 mole de melamina com 1 a 5 moles, de preferência, 2 a 4 moles de ácido glioxílico ou um sal de metal alcalino do ácido glioxílico e 1 a 5 moles, de preferência, 2 a 4 moles de glioxal, em que a soma dos moles de ácido glioxílico ou do seu sal de metal alcalino e glioxal está compreendida entre 5 e 7, de preferência, entre 5,5 e 6,5, no seio de solução aquosa a temperaturas compreendidas entre 20 e 100°C, de preferência, entre 40 e 80°C e em que, em primeiro lugar, se faz reagir a quantidade total de ácido glioxílico ou o seu sal de metal alcalino e, em seguida, se faz reagir com o glioxal nas mesmas condições.

Também é possível empregar misturas de ácido glioxílico e um sal de metal alcalino.

De acordo com este processo obtêm-se sempre soluções de resinas de melamina/ácido glioxílico/glioxal límpidas e diluíveis com água.

Como se conclui dos exemplos, os produtos da condensação derivado de 1 mole de melamina, 3 moles de ácido glioxílico ou de sal de sódio de ácido glioxílico e 3 moles de glioxal pode atribuir-se uma estrutura exacta. Outros compostos preferidos são os produtos de condensação com as proporções molares 1:2:4 e 1:4:2.

Os produtos da condensação de melamina, ácido glioxílico e glioxal não foram ainda até hoje descritos. Por isso, estes produtos de condensação são também objecto da presente invenção.

Nas reacções de condensação acima descritas, em geral, fazem-se reagir sob agitação soluções aquosas das substâncias de partida contendo em geral 10 a 80 por cento em peso e, de preferência, 30 a 60 por cento em peso. As soluções obtidas, convenientemente com teores de sólidos de 10 a 80 por cento, de preferência, com 30 a 60 por cento em peso, podem ser usadas na prática. As reacções de condensação, no

Wifama

- 7 -

intervalo de temperaturas indicado, estão terminadas dentro de 15 a 60 minutos, na maior parte dos casos.

De acordo com um processo corrente, com eliminação da água por destilação ou, por exemplo, por secagem por pulverização, podem-se obter os produtos da condensação sob a forma de pó.

De acordo com um aperfeiçoamento do processo de acordo com a presente invenção, os condensados de melamina-glioxal e de melamina/ácido glioxílico/glioxal podem ser modificados por condensação com outro composto condensável, fazendo-os reagir com 0,1 a 3,0 moles, em relação a 1 mole de melamina, com um composto condensável directamente durante a preparação, em mistura com a melamina ou com uma solução condensável sob as condições acima referidas, eventualmente em presença de um catalisador ácido, por exemplo, um ácido protónico acima referido.

Convenientemente, o número de moles do composto condensado não ultrapassa o número de moles dos grupos aldeído existentes.

Preferivelmente, os compostos com um grupo hidroxilo fenólico condensáveis são o ácido fenolsulfónico, ácido sulfos-salicílico, ácido salicílico e 8-hidroxiquinolina. O ácido fenolsulfónico e o ácido sulfossalicílico podem ser empregados sob a forma das suas misturas técnicas. O progresso da reacção ou o fim da reacção com os compostos fenólicos pode ser facilmente controlado por cromatografia em camada fina.

São exemplos de compostos com um grupo contendo azoto reactivo condensáveis as amidas de ácidos carboxílicos e de ácidos sulfónicos, imidas, ureias, aminoácidos e iminoácidos assim como dialquilaminas e dialcanolaminas. De entre eles, podem mencionar-se por exemplo, acetamida, ami-

Wifama

da do ácido benzóico, formamida, ácido amidossulfônico, succinimida, glicina, ácido iminoacético, fenilglicina, ureia, dicianodiamida, dietanolamina ou dietilamina. Os compostos ácidos podem ser condensados sob a forma dos seus sais alcalinos.

De entre eles, é especialmente preferida a acetamida.

Os produtos de condensação a empregar de acordo com a presente invenção são adicionados ao banho de depilação de acordo com a maneira de proceder corrente. No processo de curtimento de acordo com a presente invenção, na primeira fase utilizam-se convenientemente valores de pH compreendidos entre 2 e 5, de preferência, entre 2,5 e 4,0. A regulação do valor do pH pode fazer-se por adição de, por exemplo, bicarbonato de sódio.

Em geral, adiciona-se o produto de condensação dividido em duas partes e calca-se durante o total de 1 a 18 horas.

Na segunda fase, como substâncias de curtimento minerais, emprega-se de preferência sulfato de alumínio corrente ou cloreto de alumínio básico corrente, por exemplo, com uma basicidade igual a cerca de 67% e com um teor de óxido de alumínio de 22 a 23% ou com uma basicidade igual a cerca de 20% e um teor de óxido de alumínio de 16 a 18%.

Estes agentes são adicionados convenientemente numa quantidade de 4 a 16, de preferência, 6 a 12% em relação ao peso da pele.

Calca-se a temperaturas de 20 a 45°C, de preferência, 30 a 40°C, durante 1 a 18 horas, de preferência, 4 a 14 horas.

Ao calcar-se com substâncias de curtimento mine-

V. J. J. J.

rais, são convenientes valores de pH compreendidos entre 2,0 e 4, de preferência, entre 3,0 e 4,0. No fim do tratamento com a substância de curtimento mineral, regula-se o valor do pH de maneira a ficar compreendido entre 4,5 e 6, de preferência entre 4,5 e 5,5, em geral, por adição de formiato de sódio, bicarbonato de sódio ou óxido de magnésio.

Quando se empregam sais de zircônio, em geral, não se empregam valores de pH maiores de 2,5.

Como se referiu acima, as duas fases de curtimento podem realizar-se por ordem inversa.

A invenção é mais completamente esclarecida por meio dos seguintes exemplos. As partes indicadas nos exemplos são partes em peso. As indicações das percentagens são também em peso.

Exemplos de utilização

Exemplo de utilização 1

100 partes de pele de vitela (espessura 2,0 mm) são tratadas num banho de depilagem constituído por 60 partes de água, 6 partes de cloreto de sódio, 0,6 partes de ácido fórmico e 0,6 partes de ácido sulfúrico durante 60 minutos. À temperatura ambiente, adiciona-se a este banho de depilagem por duas vezes separadas de 90 minutos uma solução de 25 partes do produto de condensação a 40 por cento obtido no Exemplo de Preparação 9, que se diluiu com 75 partes de água a pH 4 e aplica-se durante ainda mais 90 minutos. Em seguida, adicionam-se ao banho 10 partes de uma composição de curtimento de alumínio corrente (basicidade 20%; teor de Al_2O_3 16 - 18%) e agita-se durante a noite. Na manhã seguinte, o valor do pH do banho está compreendido entre 2,9 e 3. Juntam-se 2 partes de acetato de sódio e aplica-se durante mais 60 minutos. Depois, faz-se subir a temperatura

para 40°C e regula-se o valor do pH do banho de maneira a ser igual a 5,6 mediante adição em várias porções de um total de 1,8 partes de óxido de magnésio no decurso de 6 horas. O couro é deixado em repouso durante a noite. Em seguida, engordura-se com 100 partes de banho fresco, acidula-se e acaba-se. O couro possui uma temperatura de encolhimento igual a 94°C, é branco e muito macio. Caracteriza-se por possuir uma excelente fixidez à luz e resistência ao calor.

Exemplo de utilização 2

A 100 partes de pele de vitelo depilada em 60 partes de banho de depilagem de acordo com o Exemplo 2 adiciona-se uma composição de curtimento de cloreto de alumínio corrente (basicidade 20%; teor de Al_2O_3 16 - 18 %) e deixa-se apiloar à temperatura ambiente (25°C) durante 4 horas. Em seguida, adiciona-se, dividida em duas partes com o intervalo de tempo de 90 minutos, uma solução de 25 partes do produto de condensação obtido no Exemplo de Preparação 9, que se diluiu a pH 4 com 75 partes de água e movimenta-se durante a noite. Na manhã seguinte, obtém-se um valor de pH igual a 3 no banho. Regula-se a pH 3,3 com 2 partes de acetato de sódio e apiloa-se durante 60 minutos. Em seguida, regula-se a pH 5,8 com 1,8 partes de óxido de magnésio no decurso de 6 horas; opera-se a 40°C. Os couros são acabados como é usual. Depois do engorduramento, possuem uma temperatura de encolhimento de 90°C, são macios e brancos e apresentam uma boa resistência contra a luz e contra a acção do calor.

Exemplo de Utilização 3

Se em vez do produto de condensação mencionado no Exemplo de Utilização 1, se utiliza o mesmo número de partes do produto de condensação do Exemplo de Preparação 12, então obtém-se couro semelhantemente branco e macio. Este possui uma temperatura de encolhimento ligeiramente mais baixa e

Wifama

igual a 92°C. Os couros também nesse caso se caracterizam por uma boa fixidez à luz e resistência ao calor.

Exemplo de Utilização 4

Se, em vez das 1,8 partes de óxido de magnésio citadas no Exemplo de Utilização 1, se empregarem apenas 1,1 partes, então, obtém-se um valor final de pH igual a 4,2. Os couros possuem uma temperatura de encolhimento igual a 94°C, são macios e brancos e apresentam uma boa fixidez à luz e resistência ao calor.

Exemplo de Utilização 5

Num vaso de apiloamento, adicionam-se 100 partes de pele de vitela depilada a 60 partes de banho de depilamento, de acordo com o Exemplo de Utilização 1. A esta mistura adiciona-se uma solução de 20 partes do produto de condensação proveniente do Exemplo de Preparação 9, dividida em duas porções com o intervalo de 90 minutos, a qual foi diluída a pH 4 com 75 partes de água, e apiloado respectivamente durante 90 minutos. Em seguida, adicionam-se 6 partes da substância de curtimento de alumínio mencionada no Exemplo de Utilização 1 e agita-se durante a noite. Na manhã seguinte, o banho possui um valor de pH igual a 3,1. Depois de se adicionar 2 partes de acetato de sódio, atinge-se o pH igual a 3,5 depois de decorridos 60 minutos. A 40°C, no decurso de 6 horas no total, adicionam-se 1,1 partes de óxido de magnésio e 0,4 parte de bicarbonato de sódio. O valor final do pH do banho é igual a 5,4. Os couros são acabados como usualmente. Depois do engorduramento, possuem uma temperatura de encolhimento igual a 90°C, são brancos e macios e apresentam uma boa resistência contra a luz e contra a acção do calor.

Exemplo de Utilização 6

W. J. ...

Em vez do agente de curtimento de alumínio mencionado no Exemplo de Utilização 1, empregam-se 8 partes de um agente de curtimento corrente (basicidade 65%; teor de Al_2O_3 22 a 23 %). Os couros acabados dessa forma possuem uma temperatura de encolhimento de $94^{\circ}C$ depois do engorduramento, são brancos e macios e possuem uma boa fixidez à luz e resistência ao calor.

Exemplo de Utilização 7

Se, em vez do produto da condensação mencionado no Exemplo de Utilização 1 obtido de acordo com o Exemplo de Preparação 9, se empregarem o mesmo número de partes do produto de condensação obtido de acordo com o Exemplo de Preparação 23, então os couros assim preparados, depois do engorduramento, possuem uma temperatura de encolhimento de $92^{\circ}C$. Caracterizam-se por uma boa fixidez à luz e resistência ao calor.

Exemplo de Utilização 8

Se, em vez das 1,8 partes de óxido de magnésio mencionadas no Exemplo de Utilização 1, se empregarem 6 partes de bicarbonato de sódio durante o mesmo intervalo de tempo e se se trabalhar à temperatura ambiente ($25^{\circ}C$), então obtém-se um valor final de pH de 5,5. Depois do engorduramento, os couros possuem uma temperatura de encolhimento igual a $92^{\circ}C$ e têm uma boa resistência contra à luz e a ação do calor.

Exemplos de Preparação

Exemplo 1

Aquece-se a $40^{\circ}C$ durante 15 minutos uma mistura de 193,0 g de solução aquosa a 40% de glioxal (1,33 moles) e 21,0 g de melamina (0,17 mole), obtendo-se uma solução lím-

pida. Em seguida, arrefece-se e regula-se até um teor de sólido igual a cerca de 40% com 31,5 gramas de água.

Exemplos 2 - 5

Procedendo de acordo com a mesma maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 1, prepararam-se produtos com diferentes proporções molares de melamina para glioxal.

Exemplo	Melamina		Solução de glioxal a 40 %		Água (g)	Produto
	(g)	(moles)	(g)	(moles)		
2	25,2	0,20	203,0	1,40	37,8	Solução de resina límpida
3	31,5	0,25	217,5	1,50	47,0	Solução de resina límpida
4	35,0	0,28	222,0	1,53	52,5	Solução de resina límpida
5	41,0	0,33	242,0	1,67	63,0	Solução primeiramente límpida que, no entanto, ao fim de um curto intervalo de tempo, solidificou originando um sólido incolor

Exemplo 6

Aquece-se uma mistura de 49,7 g de melamina (0,39 mole) e 350,3 g de solução aquosa de ácido glioxílico a 50% (2,37 moles) a 70°C durante 30 minutos, tendo-se obtido uma solução de resina límpida.

Exemplo 7

Aquece-se a 90°C durante 30 minutos uma mistura de 63,0 g de melamina (0,5 mole) e 288,0 g de sal de sódio glioxílico (3,0 moles) em 211 mililitros de água, obtendo-se uma solução límpida.

Exemplo 8

Aquece-se a 70°C durante 10 minutos uma mistura constituída por 42,0 g de melamina (0,33 mole) e 148,0 g de solução aquosa a 50% de ácido glioxílico (1,0 mole). Em seguida, adicionam-se 108,8 g de solução aquosa a 40 por cento de glioxal (0,75 mole) e aquece-se a 40°C durante 15 minutos, obtendo-se uma solução de resina límpida diluível com água.

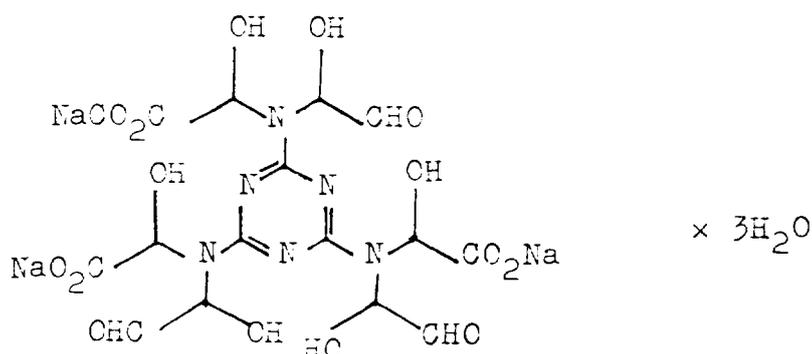
Exemplo 9

Fazem-se reagir 177,6 g de solução aquosa a 50 por cento de ácido glioxílico (1,2 moles) com 96,0 g de lixívia de hidróxido de sódio a 50 por cento (1,2 moles) de maneira a obter-se o sal de sódio do ácido glioxílico. Em seguida, adicionam-se 50,4 g de melamina (0,4 mole) e 94 g de água e aquece-se a 60°C durante 15 minutos, a solução límpida assim obtida, adicionam-se à temperatura ambiente 174,0 g de solução aquosa a 40% de glioxal (1,2 mole) e aquece-se depois a 40°C durante 15 minutos.

Fórmula de estrutura

Fórmula 1

Fórmula 1



De acordo com a análise do produto seco em pulverizador de pulverização, os três grupos aldeído estão hidratados. Fórmula bruta: C₁₅H₂₁N₆O₁₈Na₃.

Análise elementar:	C	H	N	O	Ha
Valores determinados:	28,8	3,2	12,7	44,7	11,0
Valores calculados:	28,1	3,3	13,1	44,8	10,7

Exemplos 10 - 15

Procedendo de acordo com a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 9, preparam-se produtos com diferentes proporções molares de melamina: ácido glioxílico: glioxal.

Exemplo	Melamina (g)	Melamina (mole)	Ácido glioxílico a 50% (g)	Ácido glioxílico a 50% (mole)	Lixívia de hidróxido de sódio a 50% (g)	Lixívia de hidróxido de sódio a 50% (mole)	Água (g)	Glioxal a 40% (g)	Glioxal a 40% (mole)
10	31,5	0,25	37,0	0,25	18,0	0,23	57,0	181,3	1,25
11	31,5	0,25	74,0	0,50	36,0	0,45	67,0	145,0	1,00
12	31,5	0,25	148,0	1,00	72,0	0,90	86,3	72,5	0,50
13	31,5	0,25	185,0	1,25	90,0	1,13	96,0	36,3	0,25
14	31,5	0,25	111,0	0,75	54,0	0,68	76,3	72,5	0,50
15	31,5	0,25	111,0	0,75	54,0	0,68	76,3	36,3	0,25

Wilson

Exemplo 16

Suspendem-se 36,4 g de ácido amidossulfônico (0,38 mole) em 77,0 g de água e adicionam-se gota a gota 30,0 g de lixívia de hidróxido de sódio a 50% (0,38 mole). Em seguida, adicionam-se 15,8 g (0,13 mole) de melamina e 109,0 g de solução aquosa de glioxal a 40% e aquece-se a 60°C durante 35 minutos. Obtém-se uma solução límpida de resina que também se mantém límpida mesmo depois de se acidular.

Exemplos 17 - 19

Procedendo de acordo com a mesma maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 16, preparam-se soluções de resinas diluíveis com água e igualmente límpidas e estáveis a valores de pH ácido com diferentes proporções molares melamina : ácido amidossulfônico : glioxal.

Exemplo	Melamina (g)	Ácido amidossulfônico (mole)	Ácido amidossulfônico (g)	Ácido amidossulfônico (mole)	Lixívia de hidróxido de sódio a 50 % (g)	Lixívia de hidróxido de sódio a 50 % (mole)	Água (g)	Glioxal a 40 por cento (g)	Glioxal a 40 por cento (mole)
17	15,8	0,13	30,3	0,31	25,0	0,31	75,0	91,0	0,63
18	31,5	0,25	48,5	0,50	40,0	0,50	120,0	145,0	1,00
19	31,5	0,25	48,5	0,50	40,0	0,50	120,0	109,0	0,75

Exemplos 20 - 32

Condensa-se a quantidade indicada de uma solução aquosa a 40 % de resina de melamina-Glioxal do Exemplo 3 durante 20 minutos com a quantidade referida da amida, amina, ou imina a 40°C. Obtêm-se soluções de resina incolores e ligeiramente coradas de amarelo.

Wilson

Exemplo	Resina de melamina-glioxal do Exemplo 3 (g)	(moles, em relação a melamina)	Amida condensada (g)	(moles)	
20	237,8	0,2	30,3	0,2	Fenilglicina
21	237,8	0,2	26,6	0,2	Ácido iminodi-acético
22	237,8	0,2	19,8	0,2	Succinimida
23	237,8	0,2	11,8	0,2	Acetamida
24	237,8	0,2	35,4	0,6	Acetamida
25	237,8	0,2	27,0	0,6	Formamida
26	237,8	0,2	15,0	0,2	Glicina
27	237,8	0,2	11,4	0,2	Ureia
28	237,8	0,2	16,8	0,2	Dicianodiamida
29	237,8	0,2	50,4	0,2	Dicianodiamida
30	237,8	0,2	63,1	0,6	Dietanolamina
31	237,8	0,2	21,0	0,2	Dietanolamina
32	278,8	0,2	43,9	0,6	Dietilamina

A dietanolamina e a dietilamina são adicionadas sob a forma dos seus cloridratos em água, à temperatura ambiente (Exemplos 30 a 32).

Exemplos 33 - 35

A 70 - 90°C, agita-se a quantidade indicada de uma solução aquosa de uma resina de melamina-glioxal a 40 por cento do Exemplo 3 até completa transformação do derivado de fenol (controle por cromatografia em camada fina). Obtiveram-se soluções de resina de cor amarela e castanha.

Exemplo	Resina de melamina-glioxal do Exemplo 3 (g)	(moles, em relação a melamina)	Derivado de fenol condensado (g)	(mole)
---------	---	--------------------------------	----------------------------------	--------

Wifama

Exemplo	Resina de melamina-glioxal	Amida condensada	(g)	(moles)	
	do Exemplo 3		(g)	(moles)	
	(g)	(moles, em relação a melamina)			
33	237,8	0,2	161,6	0,6	Ácido fenolsulfônico
34	237,8	0,2	131,2	0,6	Ácido sulfosalicílico
35	237,8	0,2	87,0	0,6	8-Hidroxiquinolinol

Exemplo 36

Sob agitação, aquecem-se a 70°C 42,0 g (0,33 mole) de melamina, 242,0 g (1,67 moles) de solução aquosa de glioxal a 40 %, 15,3 g ácido fórmico e 9,0 g de água. Depois de se arrefecer, obtém-se uma solução de resina límpida, levemente amarela, infinitamente diluível com água.

Exemplos 37 - 43

Procedendo de maneira análoga à que se descreveu no Exemplo 36, preparam-se soluções de resina com diferentes proporções molares entre as substâncias de partida.

Exemplo	Melamina	Glioxal a	Água	Ácido	
	(g)	(moles)	40 por cento	(g)	(g) (moles)
			(g)	(moles)	
37	50,4	0,40	232,0	1,60	22,5 18,4 0,40 Ácido fórmico
38	126,0	1,00	435,0	3,00	62,0 23,0 0,50 Ácido fórmico
39	126,0	1,00	290,0	2,00	114,0 46,0 1,00 Ácido fórmico
40	31,5	0,25	35,8	0,25	36,0 12,0 0,25 Ácido fórmico

W. J. ...

Exemplo	Melamina (g) (moles)	Glioxal a 40 por cento (g) (moles)	Água (g)	Ácido (g) (moles)	
41	189,0 1,50	654,0 4,50	0	150,0 1,50	HCl concen- trado
42	210,0 1,67	725,0 5,00	0	83,5 0,84	H ₂ SO ₄ con- centrado
43	188,8 1,50	732,0 5,05	0	90,4 1,00	Ácido oxá- lico

REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para o curtimento de couro em banhos aquosos, caracterizado pelo facto de se tratarem as partes de couro já depiladas e com borbulhas com um produto de condensação de melamina e glioxal (etanodial) e/ou ácido glioxílico (ácido oxoetanóico), eventualmente sob a forma de um sal de metal alcalino, e eventualmente com um composto aromático com pelo menos um grupo hidroxilo fenólico ou eventualmente com um composto condensável contendo um grupo reactivo que contém azoto, numa quantidade compreendida entre 4 e 20 % em peso em relação ao peso do couro e uma temperatura compreendida entre 20 e 50°C e, em seguida, se tratar com um composto de alumínio, de zircónico ou de titânio como material de curtimento mineral, numa quantidade compreendida entre 4 e 16 % em peso em relação ao peso do couro, podendo a ordem das referidas primeira e segunda fases ser trocadas uma com a outra.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar um produto de condensação obtido por condensação de 1 mole de melamina com 1 a 8 moles de ácido glioxílico, eventualmente sob a forma de um sal de metal alcalino e/ou com 1 a 8 moles de glioxal, sendo a soma de ácido glioxílico e de glioxal compreendida entre 4 e 9, em solução aquosa, a temperaturas compreendidas entre 20 e 100°C.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregar um produto de condensação obtido por condensação de 1 mole de melamina com 1 a 5 moles de ácido glioxílico ou com um sal de metal alcalino do ácido glioxílico e 1 a 5 moles de glioxal, em que a soma das moles de ácido glioxílico ou do seu sal de metal alcalino com as moles de glioxal está compreendida entre 5 e 7,

em solução aquosa, a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C, em que em primeiro lugar se faz reagir com a quantidade total de ácido glioxílico ou do seu sal e, em seguida, se faz reagir com o glixal nas mesmas condições.

4a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se modificar o produto de condensação empregado por condensação com 0,1 a 3,0 moles, em relação a 1 mole de melamina, de um composto com um grupo hidroxilo fenólico escolhido do grupo que consiste em ácido fenolsulfónico, ácido sulfossalicílico (ácido 3-carboxi-4-hidroxibenzenossulfónico), ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzóico) e 8-hidroxiquinolina ou com um composto reactivo que contém um átomo de azoto escolhido do grupo que consiste em acetamida, amida do ácido benzóico, ácido amidossulfónico, succinimida, glicina, ácido iminoacético, fenilglicina, ureia, dicianodiamida, dietanolamina e dietilamina.

5a. - Processo para a preparação de produtos de condensação de melamina, ácido glicólico e glioxal, a empregar para o curtimento de couro como agentes auxiliares, caracterizado pelo facto de se condensar 1 mole de melamina com 1 a 5 moles de ácido glioxílico ou com um sal de metal alcalino do ácido glioxílico e 1 a 5 moles de glioxal, em que a soma das moles de ácido glioxílico ou do seu sal de metal alcalino com as de glioxal está compreendida entre 5 e 7, no seio de solução aquosa, a uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C, em que em primeiro lugar se faz reagir com a quantidade total de ácido glioxílico ou do seu sal de metal alcalino e, em seguida, se faz reagir nas mesmas condições com o glioxal.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se modificar o produto da con-

Américo

densação mediante, cocondensação com 0,1 a 3,0 moles, em relação a 1 mole de melamina, de um composto com um grupo hidroxilo fenólico, escolhido do grupo que consiste em ácido fenolsulfónico, ácido sulfossalicílico, ácido salicílico e 8-hidroxiquinolina, ou com um composto do grupo que consiste em acetamida, amida do ácido benzóico, formamida, ácido amidossulfónico, succinimida, glicina, ácido iminodiacético, fenilglicina, ureia, dicianodiamida, dietanolamina e dietilamina.

7ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se proceder à condensação de 1 mole de melamina com 2 a 4 moles de ácido glioxílico ou de um sal de metal alcalino do ácido glioxílico e 2 a 4 moles de glioxal, sendo a soma das moles de ácido glioxílico ou do seu sal de metal alcalino com as moles de glioxal compreendida entre 5,5 e 6,5.

8ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de se realizar a condensação de 1 mole de melamina com 3 moles de ácido glioxílico ou com um seu sal de metal alcalino e com 3 moles de glioxal.

Lisboa, 26 de Julho de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO
Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201, 3.º-E.
1000 LISBOA