



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0600403-2 B1

(22) Data do Depósito: 21/02/2006

(45) Data de Concessão: 09/05/2017



(54) Título: CONDENSADOS QUE CONTÊM GRUPOS ÁCIDOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO

(51) Int.Cl.: C14C 9/00

(30) Prioridade Unionista: 22/02/2005 DE 10 2005 008 034.0

(73) Titular(es): LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

(72) Inventor(es): NILS BRINKMANN; MARTIN KLEBAN; KARL-HEINZ LAMMICH

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"CONDENSADOS QUE CONTÊM GRUPOS ÁCIDOS, E SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO"**.

5 A invenção se refere a condensados de aldeído que contêm grupos ácidos e seus sais, processos para a preparação desses, seus usos como auxiliares de couro, em particular como agentes para curtimento e agentes para recurtimento, e os couros e peles curtidos e recurtidos com esses.

10 A produção de couro e peles a partir de couro cru e peles realiza-se geralmente em uma variedade de etapas. Após as etapas preparatórias da ribeira, tais como depilação, descarne, desencalagem e maceração, uma seqüência típica consiste em curtimento, recurtimento, tingimento, engraxe e acabamento. As operações individuais podem ser divididas em subunidades adicionais.

15 Enquanto o curtimento leva a um aumento da temperatura de encolhimento do couro, o recurtimento não tem quase nenhum efeito sobre isso. Recurtimento é entendido como significando o pós-tratamento de couro pré-curtido, freqüentemente curtido com cromo, a fim de otimizar cor, uniformidade, suavidade, integridade, o e comportamento em relação a água (hidrofobicidade) e para fixar agentes para curtimento. Em particular, o curtimento, recurtimento e
20 tingimento são normalmente realizados em, assim chamados tanques de curtimento diferentes com o uso de soluções ou dispersões aquosas de agente para curtimento/agente para recurtimento ou soluções corantes.

25 Condensados como agentes para recurtimento para couro já foram descritos, por exemplo, em US-A-3063781, EP-A-63319, DE-A-19823155, US-A-4.656059, WO94/10231, GB-A-2371559 e DE-A-4436182.

EP-A 063 319 descreve um processo para a preparação de agentes para curtimento de resina solúveis em água a partir de melamina, uréia, formaldeído e bissulfito de sódio como um agente para recurtimento para couro.

30 Entretanto, esses condensados ainda possuem desvantagens para os couros curtidos com eles, em particular na integridade, suavidade, rompimento da superfície, manuseio, caráter de firmeza da superfície e tin-

gibilidade.

Surpreendentemente, os condensados de acordo com a invenção possuem um espectro de propriedades substancialmente melhorado; em particular, suavidade, integridade, tingibilidade, caráter de firmeza da
5 superfície e manuseio melhorados são encontrados.

Ao mesmo tempo, os couros tratados com o condensado de acordo com a invenção são diferenciados por independência de formaldeído de acordo com DIN 53 315. Uma vantagem que também é considerada como sendo muito positiva.

10 Surpreendentemente, condensados que contêm grupos ácidos e que têm como base

a) pelo menos um monoaldeído do grupo que consiste em C_2 - C_{12} -monoaldeídos e

b) pelo menos um composto que carrega um grupo NH_2 ,
15 grupos ácidos sendo entendidos como significando grupos sulfo e/ou carboxila e sais desses, foram agora encontrados.

"Têm como base" significa que o condensado é opcionalmente preparado a partir de reagentes adicionais além de a), b) e opcionalmente c) e d) e reagentes que introduzem grupos ácidos.

20 Os respectivos grupos a) e b) são, entretanto, definidos em relação aos monoaldeídos ou compostos que carregam grupos NH_2 que são usados. Isso significa que nenhum outro monoaldeído é usado como um constituinte se ele não satisfizer a definição de a). A fim de clareza, deve ser mencionado que, por exemplo, formaldeído - já que é um C_1 -monoaldeído -
25 não é adequado como um reagente para os condensados de acordo com a invenção. Condensados de acordo com a invenção preferidos são compostos de mais de 95% por peso, em particular mais de 99% por peso, dos componentes a), b), c) d) e reagentes para introduzir os grupos ácidos.

30 Monoaldeídos de componente a) adequados são aldeídos alifáticos e aromáticos. Aldeídos alifáticos, em particular C_2 - C_7 -monoaldeídos, são preferidos. Um ou mais compostos do grupo que consiste em acetaldeído, acroleína, propionaldeído, butiraldeído, isobutiraldeído, crotonaldeído,

pentanaldeído, hexanaldeído e heptanaldeído, e isômeros, são particularmente preferivelmente usados como o monoaldeído do componente a).

Isobutiraldeído é particularmente preferido.

Compostos de componente b) adequados que contêm grupos

- 5 NH_2 são em particular aminas e amidas primárias. Essas são preferivelmente C_1 - C_{10} -aminas e/ou C_1 - C_{10} -amidas alifáticas ou aromáticas. Cianamida, uréia, melamina, guanidina, formoguanamina, benzoguanamina, acetoguanamina, caprinoguanamina, isobutiroguanamina, acrilamida, benzamida, dician-
10 diamida (cianoguanidina) ou misturas dessas são particularmente preferi-
velmente usadas.

Melamina é preferivelmente usada em combinação com uréia. Os condensados de acordo com a invenção carregam grupos sulfo e/ou carboxila ou sais desses.

- Sais preferidos são sais de metal alcalino, metal alcalino terroso
15 ou amônio, particularmente preferivelmente na forma de seus sais de sódio ou potássio.

Grupos ácidos preferidos são grupos sulfo e seus sais.

- Reagentes adequados para introduzir os grupos ácidos, em particular os grupos sulfo, são por exemplo, ácido sulfúrico concentrado, oleum,
20 ácido clorossulfônico, dissulfito de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio, bissulfito de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio, sulfamato de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio ou misturas desses reagentes.

- Por exemplo, oxidações de grupos alquila, grupos alqueno, gru-
25 pos aldeído ou grupos álcool, a hidrólise amidas, ésteres ou cloretos de acila, a incorporação de compostos que carregam ácido carboxílico ou a incorporação de compostos carregadores de éster, ou carregadores de amida que carregam cloreto de acila e a subsequente hidrólise desses são adequadas para introduzir grupos carboxila.

- 30 Na introdução de grupos ácidos, em particular os grupos OH gerados a partir da reação das aminas com os aldeídos são convertidos em grupos ácidos, em particular em grupos sulfo.

Um ou mais dialdeídos são adequados como um constituinte adicional do condensado de acordo com a invenção, por exemplo como componente c). Esses são preferivelmente C_2 - C_{12} -dialdeídos alifáticos ou aromáticos, em particular C_2 - C_7 -dialdeídos alifáticos, tais como glioal, malonaldeído, butanedial, pentanedial, em particular glutardialdeído, hexanedial e heptanedial, e todos os isômeros desses, e misturas desses. Glutardialdeído é particularmente preferido.

Como um componente d) preferido a ser opcionalmente usado concomitantemente, um ou mais álcoois alifáticos ou aromáticos são concomitantemente usados como constituintes adicionais. Por exemplo, metanol, etanol, propanol, etanodiol, dietanolamina, glicerol, trietanolamina e fenol são preferidos.

Etanol, etanodiol, dietanolamina, glicerol, trietanolamina e fenol são particularmente preferidos.

A quantidade de grupos ácidos é preferivelmente de 10 a 90% em mol, baseado na soma da quantidade de monoaldeído a) usado e opcionalmente dialdeído c) usado.

É preferível usar os componentes a) a c) nas seguintes razões:

- a) de 2 a 95% por peso,
- b) de 2 a 95% por peso e
- c) de 0 a 95% por peso,

as percentagens de a) a c) somando 100%.

Os compostos de acordo com a invenção possuem preferivelmente um peso molecular médio de 300 a 50 000 g/mol, em particular de 1000 a 15 000 g/mol, e preferivelmente possuem solubilidade em água ou emulsionabilidade em água livre de resíduo a 20°C de mais de 50 g/l.

Os condensados podem ser usados como sólidos, por exemplo, como pós ou grânulos, ou como soluções ou dispersões aquosas.

A invenção ainda refere-se a um processo para a preparação de compostos de acordo com a invenção, caracterizados em que os componentes a) e b) e opcionalmente um componente adicional são condensados e a reação com reagentes que introduzem grupos ácidos é efetuada antes, du-

rante ou após a condensação.

A condensação pode ser efetuada, por exemplo, com o uso de catalisadores básicos ou ácidos ou completamente sem catalisadores.

A reação de condensação pode ser efetuada em solução aquosa em temperaturas de 20°C a 200°C em um meio básico ou ácido. A sequência de adição dos reagentes e o procedimento da reação certamente influenciam as propriedades do produto resultante, tal como, por exemplo, o peso molecular.

A introdução de grupos sulfo pode ser efetuada antes, durante ou após a condensação, por exemplo, por

- 1) reação com ácido sulfúrico concentrado ou
- 2) reação com oleum ou
- 3) reação com ácido clorossulfônico ou
- 4) reação com dissulfitos de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio ou

5) reação com bissulfitos de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio ou

6) reação com sulfamatos de metal alcalino, metal alcalino terroso ou amônio ou

uma mistura das possibilidades 1) a 6) acima para sulfonação.

Em uma modalidade preferida, a introdução de grupos sulfo é efetuada pela reação com dissulfito de sódio, de uma forma tal que dissulfito de sódio é reagido com uma parte dos componentes aldeído a) e opcionalmente c) e o componente amina ou amida b) em um meio aquoso a temperaturas de 20 a 200°C, preferivelmente de 20 a 150°C, particularmente preferivelmente começando a 20-50°C e terminando de 70 a 140°C. Após a reação, uma reação é preferivelmente realizada com componentes aldeído adicionais (a) e opcionalmente (c) a temperaturas de 20 a 200°C, preferivelmente de 60 a 200°C, particularmente preferivelmente de 70 a 140°C.

A invenção ainda se relaciona com o uso dos compostos de acordo com a invenção, e misturas que contém os compostos de acordo com a invenção, para o curtimento de couros ou peles e para o recurtimento de

couros de curtidos com mineral, em particular couro curtido com cromo, caracterizado em que os couro ou peles ou o couro curtido são tratados com o condensado de acordo com a invenção em líquido aquoso.

5 A invenção também refere-se a couros ou peles que são curtidos ou recurtidos com os compostos de acordo com a invenção.

O uso de agentes para curtimento/agentes para recurtimento é conhecido pelos versados na técnica e é também descrito, *inter alia*, em Herfeld (Editor) "Bibliothek des Leders" [Leather Library], Vol. 3, 306-314, exemplos 10-16, Umschau-Verlag.

10 Em um uso preferido, os couros ou peles de acordo com a invenção são produzidos pelo ajuste de azul úmido comercial a um pH de 4.0 a 6.5, preferivelmente de 4.8 a 5.5, em um aparelho para curtir comercial, tal como um tanque para curtimento, misturador ou Dosamat, e a seguir recurtido em líquido aquoso com 3-20% do agente para curtimento de acordo com
15 a invenção, sozinho ou em combinação com agentes para curtimento/tinturas/agentes para engraxe. O couro então tratado pode ser adicionalmente processado de uma forma usual na indústria.

Couros que são curtidos ou recurtidos com a substância de acordo com a invenção possuem uma integridade particular além de suavidade. Além disso, a substância de acordo com a invenção leva a tingibilidade
20 melhorada.

A substância de acordo com a invenção pode logicamente ser usada em combinação com aditivos adicionais. Tais aditivos adequados são, por exemplo, agentes neutralizadores, tampões, dispersantes, antiespumantes, gorduras, repelentes de água, auxiliares de tingimento ou outros agentes
25 para curtimento/agentes para recurtimento.

A invenção ainda refere-se ao uso da substância de acordo com a invenção como um auxiliar para aplicações em papel ou têxteis.

No contexto dessa invenção, todas as combinações das extensões gerais acima expostas e das extensões preferidas, e das extensões preferidas uma com a outra, são também consideradas como extensões preferidas expostas.
30

Exemplos

Exemplo 1:

540 g de água foram inicialmente introduzidos a RT, e 184 g de isobutiraldeído (2,55 moles) foram adicionados. 375 g de dissulfito de sódio foram então introduzidos em porções, a temperatura elevando para 68°C. Após a adição de 120 g de melamina, agitação foi efetuada por mais 15 min a 50°C. Após aquecer a 95°C, 187 g de isobutiraldeído (2,59 moles) foram adicionados no decorrer de duas horas. Após adição de 5 g de ácido metanossulfônico, agitação foi efetuada por 12 horas a 95 °C (reação exotérmica). Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada a 100°C.

Exemplo 2:

800 g de água foram inicialmente introduzidos a temperatura ambiente, e 399,2 g de dissulfito de sódio foram adicionados. 97,4 g de isobutiraldeído (1,05 mol) foram adicionados, começando a 30°C. A temperatura elevada para 55°C durante esse procedimento. Após adição de 94,6 g de melamina e 22,5 g de uréia, aquecimento foi efetuado a 95°C e 410,0 g de solução de glutardialdeído aquosa (2,05 moles), 50% força por peso foram adicionados no decorrer de 30 minutos. A 94-98°C, agitação foi efetuada por mais 10 h. evaporação à secura foi efetuada e secagem foi realizada a 100°C.

Exemplo 3:

840 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 399,2 g de dissulfito de sódio foram adicionados. 194,7 g de isobutiraldeído (2,7 moles) foram adicionados, começando a 30°C. A temperatura elevada para 64°C durante esse procedimento. Após adição de 126,1 g de melamina (1 mol) e 62,1 g de etanodiol (1 mol), agitação foi efetuada por mais 15 minutos a 55°C. Aquecimento a 95°C foi efetuado e 197,6 g de isobutiraldeído (2,74 moles) e 10 g de ácido metanossulfônico foram adicionados no decorrer de 30 minutos. A 95-98°C, agitação foi efetuada por mais 6 h. Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada a 100°C.

Exemplo 4:

840 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 399,2 g de dissulfito de sódio foram adicionados. 194,7 g de isobutiraldeído (2,7 moles) foram adicionados, começando a 30°C. A temperatura elevada para 64°C durante esse procedimento. Após adição de 126,1 g de melamina (1 mol) e 94,1 g de fenol (1 mol) agitação foi efetuada por mais 15 minutos a 65°C. Aquecimento a 95°C foi efetuado e 197,6 g de isobutiraldeído (2,74 moles) e 10 g de ácido metanossulfônico foram adicionados no decorrer de 30 minutos. A 95-98°C, agitação foi efetuada por mais 6 h. Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada a 100°C. O produto foi finalmente misturado com 20 por cento por peso de ligninsulfonato, 10 por cento por peso de um condensado de ácido naftalenossulfônico/formaldeído solúvel em água baseado em 128 partes de naftaleno e 20 partes de formaldeído, e 30 por cento por peso de sulfato de sódio (baseado em cada caso no produto após secagem no evaporador giratório) em um misturador à seco.

Exemplo 5:

400 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 375 g de dissulfito de sódio foram adicionados. 74,9 g de acetaldeído (1,7 mol), dissolvidos em 100 g de água, foram adicionados, começando a 30°C. A temperatura elevada para 68°C durante esse procedimento. Após adição de 120 g de melamina, agitação foi efetuada por mais 15 minutos a 70°C. Aquecimento a 95°C foi efetuado e 76 g de acetaldeído (1,725 mol), dissolvidos em 100 g de água, foram adicionados no decorrer de 30 minutos. Após uma hora a 98°C, resultou uma solução clara. A 95-98°C, agitação foi efetuada por mais 3 h. A mistura foi convertida em um sólido por secagem por atomização.

Exemplo 6:

375 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 375 g de dissulfito de sódio foram adicionados. 98,7 g de propionaldeído (1,7 mol), dissolvidos em 100 g de água, foram adicionados no decorrer de 30 minutos, começando a 30°C. A temperatura elevada para

54°C durante esse procedimento. Após adição de 120 g de melamina, agitação foi efetuada por mais 15 minutos a 55°C. Aquecimento a 95°C foi efetuado e 100,2 g de propionaldeído (1,725 mol), dissolvidos em 100 g de água, foram adicionados no decorrer de 60 minutos. Após 1,5 hora a 95-98°C, resultou uma solução clara. Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada a 100°C.

Exemplo 7:

840 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 399 g de dissulfito de sódio (2,1 moles) foram adicionados. 194,7 g de isobutiraldeído (2,7 moles) foram adicionados no decorrer de 30 minutos, começando a 30°C. A temperatura elevada para 65°C durante esse procedimento. Após adição de 126,1 g de melamina (1 mol) e 94,1 g de fenol (1 mol) agitação foi efetuada por mais 15 minutos a 65°C. Aquecimento a 95°C foi efetuado e 197,6 g de isobutiraldeído (2,74 moles) e 10 g de ácido metanossulfônico foram adicionados no decorrer de 30 minutos. Após 10 horas a 95-98°C, resultou uma solução clara. 475,9 g de sulfato de sódio, dissolvidos em 800 g de água, foram adicionados no decorrer de 15 minutos. Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada à vácuo a 100°C.

Exemplo 8:

800 g de água foram inicialmente introduzidos à temperatura ambiente, e 399 g de dissulfito de sódio (2,1 moles) foram adicionados. 195 g de isobutiraldeído (2,7 moles) foram adicionados no decorrer de 30 minutos, começando a 30°C. A temperatura elevada para 55°C durante esse procedimento. Após adição de 126,1 g de melamina (1 mol), aquecimento a 95°C foi efetuado e 199 g de solução de glicoxal aquosa (1,37 mol), 40% força por peso, foram adicionadas no decorrer de 30 minutos. Agitação foi efetuada por mais 6 h a 94-98°C. Após adição de 5 g de ácido metanossulfônico, agitação foi efetuada por mais 6 h a 94-98°C. 475,9 g de sulfato de sódio, dissolvidos em 500 g de água, foram adicionados no decorrer de 15 minutos. Evaporação à secura foi efetuada em um evaporador giratório e secagem foi realizada a vácuo a 100°C.

Exemplo comparativo 1: Produto comparativo de EP-A-063319 (exemplo 1)

92 partes de uma solução aquosa 65% de força de um condensado de 34 partes de uréia, 30 partes de formaldeído e 15 partes de melamina (viscosidade: 85 seg, copo Ford 4mm a 20°C) são agitadas em 50 partes de água com 52 partes de bissulfito de sódio e 30 partes de uréia por 2 h a 90°C. Depois disso, 50 partes de solução de formaldeído 30% de força são gotejadas, diluição é efetuada com 40 partes de água e agitação é efetuada por 5 h a 90°C.

Exemplo comparativo 2: Agente para curtimento de resina comercial

680 partes de formalina (30% de força) são diluídos com 96 partes de água, e 100 partes de dissulfito de sódio são adicionadas a 50°C. 32 partes de melamina são adicionadas, agitação é efetuada por 15 min e aquecimento é efetuado com 69 partes de formalina a 95°C. Após agitar por 2 h a 95°C, diluição é efetuada com 400 partes de água, 120 partes de sulfato de sódio são adicionadas e a mistura é convertida em um sólido por secagem por atomização.

Exemplo de uso 1: Modelo de formulação para recurtimento

Azul úmido (gado, 100 g) é agitado em um tanque com 100% de água (porcentagens estabelecidas sempre baseadas no peso do azul úmido), 1% de formiato de sódio e 0,8% de bicarbonato de sódio durante a noite a 40°C. Após descarte do líquido e lavagem, agitação é efetuada no tanque com 100% de água e 5% do agente para curtimento de acordo com o exemplo 1 (as porcentagens estabelecidas são baseadas no conteúdo de sólidos) a 40°C por 2 horas. Finalmente, os couros são agitados com 300% de água, 0,5% de corante 10% de uma mistura gordurosa comercial por 90 minutos a 50°C no tanque. Após adição de 2,5% de ácido fórmico (85% de força) e tratamento adicional no tanque por 15 minutos, lavagem, fixação e secagem foram realizadas.

Um couro que é substancialmente superior em suavidade e integridade àquele obtido com os produtos comparativos dos exemplos comparativos 1 e 2 é obtido. Além disso, o couro é substancialmente mais intensamente tingido que couros comparáveis que foram tratados com exemplo

comparativo 2.

Os couros obtidos foram investigados de acordo com o método de teste DIN 53315 "Detecção de formaldeído livre em couro". 241 ppm de formaldeído estavam presentes no couro produzido usando produto comparativo 1, e 146 ppm com o produto comparativo 2. No couro produzido usando o produto de acordo com a invenção nenhum formaldeído foi detectável.

Exemplo de uso 2: Recurtimento para couro de móveis

Materiais crus: Azul úmido, gado, espessura raspada 1,2 mm, peso 6,8 Kg. Quantidades estabelecidas são baseadas no peso raspado.

	%	Produto	Tempo min	Observação
Lavagem	200	Água 40°C		
	0,2	Ácido fórmico 85% 1:10	15	pH 3.6
				Líquido descartado
Neutralização	100	Água 35°C		
	3,0	Cromo sintano		
	2,0	Agente para curtimento neutralizante	15	
+	1,3	Bicarbonato de sódio	90	pH 5.7
				Líquido descartado
Lavagem	200	Água 35°C	10	
				Líquido descartado
Tingimento	50	Água 35°C		
	4,0	Produto do exemplo 2		
	2,0	Corante vermelho		
	3,0	Corante marrom escuro	60	Teste de penetração
+	50	Água 60°C	5	
Recurtimento/	14,0	Agente para engraxe 1:2	60	
+				
Engraxe	50	Água 60°C	5	
+	1,5	Ácido fórmico 85% 1:10	30	pH 3.8
				Líquido descartado
Tingimento de superfície	100	Água 50°C		
	0,7	Corante vermelho		

	%	Produto	Tempo min	Observação
	0,3	Corante marrom escuro 1:20	20	
+	1,0	Ácido fórmico	20	
				Líquido descartado
Lavagem	200	Água 20°C	10	
				Líquido descartado

Pendurar o couro, fixar, esticar enquanto úmido, condicionar, estaquear, fresar durante a noite.

- O couro com coloração *Bordeaux* obtido é diferenciado por uma suavidade particular e uma aparência fresada uniforme. As áreas vazias,
- 5 com superfície frouxa, no pescoço e flancos são substancialmente menores que no caso de um couro produzido analogamente sem o produto de acordo com a invenção. Em uma medição controlada de acordo com DIN 53315, nenhum formaldeído foi detectável.

Exemplo de uso 3: Recurtimento para couro superior

- 10 Material cru: Azul úmido, gado, espessura raspada 1,8 mm; quantidades estabelecidas baseados no peso raspado.

%	Produto	Tempo min	Observação
200	Água 40°C		
0,2	Ácido fórmico 1:10	10	pH 3.5
			Descarte
100	Água 40°C		
2,0	Agente para curtimento neutralizante		
1,0	Formiato de sódio		
0,8	Bicarbonato de sódio		
3,0	Agente para curtimento sintético	30	pH: 5.3
2,0	Agente para engraxe repelente de água		
1,0	Polímero de silicone 1:4	90	pH: 4.8
			Descarte
200	Água 30°C	10	Descarte
50	Água 30°C		
4,0	Agente para recurtimento de poliacrilato 1:4	30	
4,0	Agente para curtimento sintético		

%	Produto	Tempo min	Observação
3,0	Agente para curtimento de castanha		
6,0	Produto de acordo com o exemplo 4		
1,5	Corante marrom	30	
0,5	Bicarbonato de amônio	10	
5,0	Agente para engraxe repelente de água 1:3		
3,5	Polímero de silicone 1:3	90	
100	Água 50°C	5	
1,5	Ácido fórmico 1:10	15	
1,5	Ácido fórmico 1:10	45	pH: 3.5
			Descarte
250	Água 50°C		
0,3	Corante marrom		
1,0	Ácido fórmico 1:10	30	pH: 3.5
			Descarte
50	Água 50°C		
2,0	Agente para curtimento de cromo 33% básico	60	pH: 3.2
			Descarte
300	Água 50°C	10	Descarte

Pendurar o couro, fixar, secar a vácuo, por 2 min a 60°C, pendurar para secar, estaquear, secar a vácuo por 30 min a 60°C.

O couro obtido é diferenciado por suavidade particular e ser seco ao toque. A superfície é substancialmente mais firme do que um couro produzido analogamente sem o produto de acordo com a invenção ou com o produto do exemplo comparativo 2. Em uma medição controlada de acordo com DIN 53315, nenhum formaldeído foi detectável.

Os seguintes exemplos da tabela 1 foram realizados analogamente aos exemplos 2,3,7 e 8.

Tabela 1: Dados em percentagens em peso sem levar em consideração água e sulfato de sódio adicionado*:

Exemplo	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Dissulfito de sódio	43	13	22	37	48	32	43	48	45	41	44	39	39	40	37	35	50	39	39	39	39	39
Componente a)																						
Isobutiraldeído	43	15	23	37	48	57	42	36	40	45	43	38	39	40	36	35	37	48				
Acetaldeído																			48			
Acroleína																				48		
Crotonaldeído																					47	
n-Hexanaldeído																						38
Componente b)																						
Melamina	14	70	55	26	4	11	14	15	14	13	7	12	12	13	12	11	12	12	12	12	13	22
Uréia											5											
Componente d)																						
Dietanolamina												10										
Glicerol													9									
Etanodiol														6								
Trietanolamina															14							
Preparação análoga a:	← Ex. 2 →											← Ex. 3 →			← Ex. 2 →							
Catalisador:																						
Ácido metanossulfônico							1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Aditivos adicionais																						
Ligninsulfonato																18						

Tabela 2: Dados em percentagens em peso sem levar em consideração água e sulfato de sódio adicionado*:

Exemplo	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Dissulfito de sódio	44	38	31	23	14	37	37	37	39	38
Componente a)										
Isobutiraldeído	44	39	31	23	9	35	35	31	39	30
Componente b)										
Melamina	6	12	19	27	36	13	13	12	12	12
Componente c)										
Glutardialdeído	5	10	18	26	40	14		19		10
Glioxal										
Malonaldeído							14			
Componente d)										
Fenol									9	9
Preparação análoga a:	Ex. 7									
Catalisador										
Ácido metanossulfônico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 3: Dados em percentagens em peso sem levar em consideração água e sulfato de sódio adicionado*:

Exemplo	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
Dissulfito de sódio	39	41	37	35	40	41	41	41	38	39	39	43	35	36	43	44	58	54
Componente a)																		
Propionaldeído																		29
Isobutiraldeído	46	44	36	35	19	20	20	20	9	9	9	21	17	17	21	21		
Acetaldeído																	23	
Componente b)																		
Melamina	14	14	12	11	13	10	6	10	13	9		14	11	8	10	7	19	17
Uréia						2	5	2		2	2			2	2	5		
Diciandiamida											9							
Componente c)																		
Glutardialdeído					27	27	28	27	39	40	40							
Glioxal												21	36	36	23	22		
Preparação análoga a:	← Ex. 2 →					← Ex. 8 →											Ex. 2	Ex. 2
Catalisador																		
Ácido metanossulfônico	1	1	1	1	1				1	1	1	1	1	1	1	1		
Aditivos adicionais:																		
Ligninsulfonato			14	18														

Os experimentos foram realizados em um meio aquoso; mais informações nesse contexto são encontradas nos exemplos 1 a 8, veja acima. Além disso, alguns dos experimentos foram realizados em uma forma tal que sulfato de sódio foi adicionado após o final da reação, conforme

5 exemplos 1 e 8. Os exemplos nas tabelas foram realizados correspondentemente. Os condensados de acordo com a invenção podem ser usados como soluções aquosas e após secagem, possivelmente secagem por atomização. Antes da secagem, eles podem ser misturados com auxiliares, tais como, por exemplo, sais neutros, agentes neutralizadores,

10 tampões, dispersantes, antiespumantes, gorduras, repelentes de água, auxiliares de tingimento ou outros agentes para curtimento/agentes para recurtimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Condensados, caracterizados pelo fato de que contêm grupos ácidos e à base de:

5 (a) pelo menos um monoaldeído do grupo que consiste em acroleína, propionaldeído, isobutiraldeído, crotonaldeído, pentanaldeído, hexanaldeído, heptanaldeído e isômeros dos mesmos, em particular, isobutiraldeído, formaldeído não sendo adequado como um reagente aos condensados, e

(b) pelo menos um composto carregando um grupo NH_2 ,
10 sendo que o grupo ácido é entendido como significando grupos sulfo e/ou carboxila e sais dos mesmos,

sendo que a introdução dos grupos sulfo sendo eficaz com o auxílio de reagentes selecionados do grupo consistindo em ácido sulfúrico concentrado, oleum, ácido clorossulfônico, dissulfito de metal alcalino, de
15 metal alcalino terroso ou de amônio, hidrogeno sulfito de metal alcalino, de metal alcalino terroso ou de amônio, sulfamato de metal alcalino, de metal alcalino terroso ou de amônio, e misturas dos mesmos, e

sendo que a introdução de grupos carboxila é efetuada por oxidação de grupos alquila, grupos alquilenos, grupos aldeído ou grupos
20 álcool, a hidrólise de amidas, ésteres ou cloretos de ácido carboxílico.

2. Condensados, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que aminas e/ou amidas primárias, em particular, C_1 - C_{10} -aminas e/ou amidas alifáticas ou aromáticas, em particular, cianamida, uréia, melamina, guanidina, formoguanamina, benzoguanamina,
25 acetoguanamina, caprinoguanamina, isobutiroguanamina, acrilamida, benzaldeído, dicianidiamida (cianoguanidina), ou misturas desses, são usadas como compostos do componente (b), que contêm grupos NH_2 .

3. Condensados, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que sais de metal alcalino, de metal alcalino terroso ou de amônio, em particular, sais de sódio ou potássio, são utilizados
30 como sais dos grupos ácidos.

4. Condensados, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que um ou mais preferivelmente dialdeídos alifáticos ou aromáticos, em particular, C₂-C₁₂-dialdeídos, em particular, C₂-C₇-dialdeídos, são usados como um constituinte adicional do componente (c).

5 5. Condensados, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que um ou mais compostos do grupo que consistem em glioxal, malonaldeído, butanodial, pentanodial, hexanodial e heptanodial, e todos os isômeros dos mesmos, são usados como um constituinte adicional do componente (c), glutardialdeído sendo
10 particularmente preferido.

6. Condensados, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que, como um constituinte adicional, um ou mais álcoois aromáticos ou alifáticos são usados como componente (d).

15 7. Condensados, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizados pelo fato de que, como um constituinte adicional, um ou mais compostos do grupo que consiste em metanol, etanol, propanol, etanodiol, dietanolamina, glicerol, trietanolamina e fenol são usados como componente (d).

20 8. Condensados, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizados pelo fato de que são úteis para curtir couros ou peles ou para recurtir couro curtido com mineral em líquido aquoso.

25 9. Processo para preparação de condensados, como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que os componentes (a) e (b) e, opcionalmente, componentes adicionais, são condensados, e a reação com os reagentes que introduzem grupos ácidos é efetuada antes, durante ou após a condensação.