

ms

Caso 9028

306728



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

a favor de

MERCK & CO., INC. - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en Rahway (New Jersey, E.U.), 126 East Lincoln Avenue.

por:

"Procedimiento para curtir al cromo cueros y pieles".

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

El presente invento se refiere a la curtición al cromo de cueros y pieles, y más concretamente, a la de cueros y pieles depiladas con enzimas de actividad queratolítica.

306728



En las patentes de EUA 2.988.488, alemana 1.090.673 y francesa 1.294.412 se describen métodos para depilar cueros y pieles de animales con enzimas queratolíticas. Estas enzimas se obtienen con preferencia de cepas de Streptomyces fradiae. Pueden emplearse como depiladores sin tratar de antemano los pellejos con álcalis. Después de depilar con las enzimas queratolíticas, las pieles se pueden someter a procedimientos usuales de curtición sin tratarlas con encalantes alcalinos, y sin desencalar ni adobar. Es posible obtener cuero de propiedades mejoradas por el método descrito en la solicitud de patente de EUA 275.216, inscrita el 24 de abril de 1963, utilizando esas enzimas queratolíticas con un pH entre 10,0 y 12,0.

Los cueros que se obtienen de pieles depiladas mediante enzimas queratolíticas, de acuerdo con esos métodos, adolecen sin embargo de varios defectos, comparados con los que pueden producirse a partir de pieles depiladas con cal y sulfuro sódico. Tienen un grano más o menos suelto, de aspecto no natural, y a menudo relativamente muy rugoso. Además, arterias y venas se aprecian muchas veces con claridad en el cuero terminado.

Se ha comprobado ahora que estos defectos del cuero terminado pueden eliminarse o reducirse notablemente haciendo actuar compuestos de cromo que ejercen una acción curti^{ente}te, sin acidificación previa, sobre cueros y pieles depiladas con enzimas queratolíticas. En la curtición al cromo es posible emplear simultáneamente ácidos y sales orgánicas y/o inorgánicas. En una forma particular de realización, los compuestos de cromo de acción curti^{ente}te se emplean en cantidad insuficiente para curtir por completo, y las pieles pre-

- 3 - 306728



curtidas se tiñen luego del todo, como de costumbre, con curtientes de cromo y/o otros agentes curtientes conocidos.

En la práctica, es corriente neutralizar las pieles depiladas antes de curtiñlas al cromo; es decir, después
5 de la depilación, las pieles se desencalan ante todo (pH de las pieles depiladas menor que 9), y con frecuencia, también se adoban. Luego se encurten o piclan con mezclas de ácidos enérgicos, añadiendo sales, por ejemplo, con ácido sulfúrico y cloruro sódico, o bien con ácidos que no hinchen las pieles depiladas, como ácidos naftalensulfónicos.
10 En este aspecto, para pieles depiladas se prefieren valores pH de 3,5 a 4,0. La finalidad del encurtido o piclaje es obtener una curtición inicial suave con los curtientes de cromo, y con ello un grano o flor más liso, sin arrugas.

15 Dada esta técnica usual, es sorprendente que por el método conforme al invento se obtenga cuero más liso y de grano más firme que empleando el piclaje ordinario, a partir de cueros y pieles depilados con enzimas queratolíticas, y sin la acidificación de costumbre.

20 Los enzimas queratolíticas que pueden servir para depilar las pieles se describen, por ejemplo, en las patentes de EUA 2.988.488 y 2.988.487; Las pieles y los cueros que se depilan con enzimas queratolíticas o con mezclas de enzimas en que participan las de esta propiedad, se descarnan del modo habitual, y, a ser posible, se cortan, cepillan y lavan. Los curtientes de cromo se aplican luego a
25 estas pieles sin tratamiento intermedio.

30 Como curtientes de cromo, son adecuados los conocidos sulfatos básicos de cromo, alumbre de cromo o baños de cromo, enmascarados con radicales orgánicos. Son útiles



306728

en particular sulfatos básicos de cromo desecados por aspersión. También se pueden emplear como curtientes diversos ácidos, por ejemplo, sulfúrico, acético, fórmico, naftalensulfónicos, o sales inorgánicas y orgánicas, a ser posible capaces de enmascarar, por ejemplo, cloruro sódico, sulfato sódico, bisulfato sódico, carbonato amónico, sulfito sódico, formiato cálcico, acetato sódico, sulfoftalatos o naftalensulfonatos. Asimismo sirven mezclas o complejos mixtos de sales de cromo y aluminio, o curtientes de cromo u otros agentes inorgánicos. Los curtientes de cromo se pueden emplear combinados con otros agentes curtientes sintéticos o auxiliares, vegetales y/o resinosos.

Como curtientes auxiliares sintéticos o sucedáneos, tienen aplicación productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos, en particular ácidos naftalensulfónicos, con formaldehído, así como de ácidos sulfónicos aromáticos, en particular ácidos naftalensulfónicos, y compuestos fenólicos, en particular dihidroxidifenilsulfona o fenoles clorados, con formaldehído; y también productos de condensación sulfonados o sulfometilados de compuestos fenólicos con aldehídos. Como curtientes resinosos, sirven productos de condensación de compuestos orgánicos que contengan grupos amino y/o imino, como urea, dicianidamida, melamina o guanidina, con aldehídos, y en particular formaldehído, que contengan también en lo posible productos de condensación de aldehídos que tengan grupos ácido sulfónico, especialmente formaldehído, con compuestos aromáticos, en particular ácidos naftalensulfónicos.

La curtición se suele efectuar en tambor. Las pieles se revuelven con los curtientes, agregados en forma di-

306728



suelta o sin disolver. En este caso se añaden 0 a 100 partes de agua. Según un modo muy ventajoso de aplicación, las pieles se revuelven con curtientes en polvo, sin añadir agua; con preferencia se emplean de ordinario sulfatos básicos de cromo al 33%.

La curtición al cromo debe hacerse a un pH de 3,5 a 4,5, según la experiencia. La basicidad y la cantidad de los curtientes de cromo se prefieren tales, que no sean necesarios reguladores o topes durante la curtición al cromo. Esto es posible en particular cuando se emplea el método de depilar descrito en la solicitud de patente de EUA Nº de serie 275.216, inscrita el 24 de abril de 1963. Las cantidades de cromo requeridas para curtir por completo, y el tiempo necesario, no difieren de los indicados para los métodos ordinarios de curtición.

La curtición al cromo de las pieles depiladas con enzimas queratolíticas es posible igualmente curtiéndolas primero con una cantidad de curtientes de cromo que no baste para curtir del todo, y luego, del modo ordinario, con curtientes que pueden ser de cromo o de otros agentes. Por ejemplo, las pieles depiladas se curten primero con curtientes de cromo, en cantidad que corresponde a 1-1,5% de óxido de cromo, referido al peso de las pieles depiladas. Esta operación se puede hacer con agua o sin ella. Las pieles precurtidas se pueden cortar o descarnar antes de la curtición final. Pero en estos casos, la cantidad y la naturaleza de los curtientes de cromo, así como el tiempo de curtición, deben elegirse de modo que el precurtiente haya penetrado por completo. La curtición final se efectúa luego como de costumbre, con curtientes de cromo u



306728

otros. Por ejemplo, se añaden sulfatos básicos de cromo en cantidad que corresponde a 1,5-2% de óxido de cromo, referido al peso después de descarnar. Las pieles precurtidas se pueden piclar del modo usual, o acidificar, antes del
5 tratamiento final con curtientes de cromo.

El cuero completamente curtido se sigue tratando del modo acostumbrado.

El método conforme al presente invento se puede emplear para la elaboración de tipos corrientes de cuero. Es particularmente adecuado para producir cuero al cromo con
10 destino a cortes de calzado y lados de cajas.

EJEMPLO 1º

Pieles de bovinos remojadas del modo usual se tratan en un tambor o bombo con 50% de agua a 20°C (referida al peso de las pieles remojadas), 2,5% de una de las enzimas queratolíticas indicadas más adelante, 2,5% de hidróxido cálcico, y 0,1-0,2% de un conservador comercial, por ejemplo, triclorofenolato sódico. Cada hora se revuelve durante tres a cinco minutos. El procedimiento termina tan pronto como se desprenden los pelos, al cabo de 24-48 horas de acción, según la naturaleza del material crudo empleado.
15
20

Como enzima queratolítica se emplea un producto obtenido por el método de la patente de EUA 2.988.487.

Se caracteriza por ser soluble en agua, no dializable, conservar su actividad queratolítica al calentarla cinco minutos a unos 100°C, y la máxima entre 8,5 y 9,5 de pH, precipitar de la solución acuosa al añadir sulfato amónico, y porque su actividad queratolítica depende de la presencia de pequeñas cantidades de iones metálicos que forman
25
30



306728

complejos. El baño debe mostrar una actividad de queratina-
nasa de 250.000 a 1.000.000 de unidades por kilogramo de
pieles sometidas a depilación.

5 Como ejemplo de enzima, se indica una obtenida de
Streptomyces fradiae, que se describe en la patente de EUA
2.988.487.

10 Las pieles tratadas se descarnan, se cortan y se
quitan las raices de los pelos como de costumbre, y se la-
van después unos 20 minutos con agua a 20°C. A continuación,
15 las pieles depiladas, sin mas tratamiento intermedio, se
revuelven con 100% de agua (referido al peso de las pieles
depiladas) y 10-12% de un curtiente de sulfato básico de
cromo al 33% del comercio que contiene un 25% de óxido de
cromo. Al cabo de cinco a seis horas termina la curtición.
15 El baño remanente tiene un pH aproximado de 3,8. Los cue-
ros se curten de nuevo del modo usual, se bañan, se secan
y se adoban.

EJEMPLO 2º

20 Se depilan pieles del modo indicado en el ejemplo
1º, y se lavan en un tambor con agua a 20°C. El líquido de
lavado se desecha. Luego se añade 10-12% (referido al peso
de las pieles depiladas) de un sulfato de cromo trivalente
pulverulento, que contiene grupos acetato, con 25% de óxido
de cromo y 5% de ácido acético, y una basicidad aproximada
25 de 33%.

Al cabo de cuatro a seis horas, la curtición es
completa. Los cueros se terminan del modo habitual. Se ob-
tienen cueros compactos, de grano firme, lisos y sin arru-
gas, o muy poco rugosos.

30 EJEMPLO 3º

306728



5 Se lavan con agua a 20°C en un tambor pieles de cu-
llos de bovino depiladas y remojadas por el método del ejem-
plo 1º. Se descarga el baño, y se añade 4-6% (referido al
peso de las pieles depiladas) de un curtiente de sulfato
básico de cromo al 33% en polvo, con 25% de óxido de cromo.
Se revuelven durante cinco horas (pH final, 3,8 a 4,2).

10 Los cueros obtenidos se dejan 12 horas en un basti-
dor, y se descarnan luego. A continuación se curten por com-
pleto con 100% (referido al peso de las pieles descarnadas)
de agua a 40°C, 6 a 4% del mismo curtiente de cromo, y 0,3-0,
5% de carbonato sódico anhidro. Después de revolver durante
unas cuatro horas, la curtición ha terminado.

15 Los cueros se conservan durante doce horas, se vuel-
ven a curtir con una mezcla del curtiente sintético prepa-
rado según el ejemplo 1º de la patente de EUA 2.843.564
(que corresponde a la alemana 927.331) y el curtiente resi-
noso obtenido de acuerdo con el ejemplo 1º de la patente
de EUA 3.013.908 (correspondiente a la provisional alemana
1.068.464); luego se baña, se seca y se adoba. Se obtienen
20 cueros compactos, de grano firme y lisos.

EJEMPLO 4º

25 Piel de bovino remojadas y depiladas por el mé-
todo descrito en la patente canadiense 677.600 (que corres-
ponde a la francesa 1.294.412) se lavan y curten como se ha
indicado en el ejemplo 1º. Como curtiente se emplea en este
caso un complejo mixto de aluminio y cromo trivalente con
grupos sulfato, de basicidad superior a 30-35%, el cual con-
tiene un átomo de aluminio por cada átomo de cromo, y se
estabiliza con compuestos que contienen grupos carboxilo.

30 El complejo mixto de aluminio y cromo trivalente



con grupos sulfato puede tener asimismo una basicidad de 50%, y contener también 2 átomos de aluminio por átomo de cromo, así como 1,0 mol acetato sódico/Cr.

N O T A

5

Se reivindica como objeto de esta patente:

1ª.- Procedimiento para curtir al cromo cueros y pieles depilados con enzimas a un pH superior a 8,0, el cual comprende someterlos directamente a la acción de curtientes de cromo, sin acidificación o piclaje previo.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que los citados curtientes de cromo están enmascarados por un compuesto al menos, elegido del grupo compuesto por ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y sales.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que tales cueros y pieles se curten previamente en parte, y después se terminan de curtir con un curtiente elegido del grupo que forman los curtientes de cromo y los vegetales y los sintéticos.

20

4.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que los citados cueros y pieles se curten previamente en parte, y luego se terminan de curtir con un curtiente elegido del grupo formado por los curtientes de cromo, los vegetales y los sintéticos.

25

5.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que los curtientes de cromo referidos se combinan con otro al menos, elegido del grupo que forman los curtientes orgánicos, los sintéticos y los vegetales.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el



306728

que los curtientes inorgánicos citados se eligen del grupo formado por mezclas de sales de aluminio y cromo, complejos de estas sales, mezclas de sales de cromo y circonio, y complejos de sales de cromo y aluminio.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que los citados curtientes sintéticos son curtientes sucedáneos.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que los citados curtientes sucedáneos son productos de condensación de ácido naftalensulfónico y formaldehído.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que tales curtientes son curtientes sucedáneos, constituidos por productos de condensación de ácidos naftalensulfónicos y compuestos elegidos del grupo integrado por fenol, ácidos fenolsulfónicos e hidroxidiarilsulfonas.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que los citados curtientes sintéticos son curtientes resinosos, constituidos por productos de condensación de formaldehído y compuestos elegidos entre diacindiamida, urea, melamina y guanidina.

25 11.- Procedimiento de curtición al cromo de cueros y pieles depiladas con enzimas a un pH superior a 8,0, el cual comprende someterlos directamente a curtientes de cromo, sin previa acidificación o piclaje, y en el que la citada enzima se deriva de cepas de Streptomyces fradiae.

12.- Procedimiento para curtir al cromo cueros y pieles.

Esta memoria consta de diez páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA 25 NOV. 1964