

322797



PATENTE DE INVENCION

Le A 9264-Sp.

322797

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO RAPIDO
DE CUEROS".

Solicitante. FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en :
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

En las patentes francesas 1 329 231 y
1 330 451 se describen procedimientos para el
curtido rápido para la obtención de cueros semi-
pesados y pesados curtidos en forma vegetal o
5. sintéticamente, y en los cuales las pieles previa-



- mente curtidas con curtientes cromosos se terminan de curtir sin flota en el noque con curtientes vegetales y sintéticos en forma de polvo. En comparación con otros procedimientos de curtido rápido conocidos con adobos concentrados, tienen estos procesos de
5. curtido sin caldo la importante ventaja de que después del curtido no quedan caldos residuales y que, debido a la muy elevada concentración inicial de los adobos, se produce una aceleración muy grande del
10. curtido. Ha demostrado ser desventajoso en este procedimiento de curtido rápido el color de cuero oliva que implica el curtido previo con los curtientes previos cromosos. Además, para distintas clases de cueros rechaza la industria elaboradora un contenido en cromo. Los ácidos minerales que se liberan por la hidrólisis de los curtientes cromosos pueden conducir a una acidez demasiado elevada de los cueros, lo que puede repercutir desventajosamente en su estabilidad al almacenamiento. Finalmente se ha
15. demostrado que, en principio, después de un curtido previo con curtientes cromosos se obtiene una superficie de cuero más encogida que después de un curtido previo usual con curtientes sintéticos. En el transcurso de la terminación del curtido con
20. curtientes vegetales y/o sintéticos, en muchos casos, se pierde esta diferencia, en otros casos resulta, sin embargo, en una superficie más reducida de los cueros terminados.
- 25.
30. Por esta razón, no han faltado ensayos para lograr las ventajas de un curtido previo sin



- caldo bajo eliminación de un curtido previo con curtientes cromosos. Hasta ahora no se han podido, sin embargo, resolver satisfactoriamente las dificultades principales de esta clase de curtido -la eliminación segura de un curtido muerto y el evitar lo más ampliamente posible una formación del grano de batanado- en la realización en escala técnica sin un curtido previo cromoso.
- 5.

- En una serie de procedimientos de curtido rápido para la obtención de cueros vegetalmente curtidos, en los cuales la terminación del curtido se efectúa en caldo, es costumbre un tratamiento previo de las pieles en tripa con ácidos en forma de adobo. Siempre que para ello se empleen ácidos minerales o ácidos grasos inferiores es necesaria la adición de sales neutras, por ejemplo, de sal común, para evitar una hinchazón indeseada de las pieles en verde. Para eliminar la influencia frecuentemente desfavorable de las sales neutras sobre la terminación del curtido con los curtientes vegetales y sobre las propiedades del cuero, ya se ha propuesto el emplear ácidos orgánicos que no actuen como esponjantes, por ejemplo, los ácidos naftalinsulfónicos, para el acidulado de las pieles en verde. Al emplear estos ácidos no es necesaria la adición de sales.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Para acidular las pieles en verde se necesita una cantidad de ácido determinada que en los ácidos orgánicos que no actúan como esponjadores es relativamente grande debido a su elevado peso equi-
- 30.



- valente. Como estos ácidos orgánicos, en comparación con los ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico, además sólo se obtienen a un precio relativamente elevado, su empleo en la práctica solo es limitadamente posible por razones económicas. Al emplear los ácidos naftalinsulfónicos como medio para la acidulación hay que añadir además que estos ácidos, que por ende actúan como fuertes corrosivos sobre los metales, son muy higroscópicos y se presentan solo en forma de pastas o bloques de difícil manejo.
- 5.
- 10.

- Se ha encontrado ahora un procedimiento de curtido rápido para la obtención de cueros curtidos en forma vegetal que se efectúa después de una previa acidulación de las pieles en verde bajo eliminación de la influencia de las sales neutras empleadas sobre la terminación del curtido y sin el empleo de curtientes previos cromosos. Este nuevo procedimiento es el objeto de la presente invención.
- 15.

- Según el nuevo procedimiento se acidulan las pieles en verde preparadas en la forma usual en el taller de aguas mediante tratamiento con ácidos en presencia de sales, en forma en sí conocida, se curten previamente con aproximadamente 5 - 15%, referido al peso de las pieles en verde de auxiliares curtientes sintéticos y/o deslixiviación sulfítica (a continuación denominados también curtientes previos) en caso dado junto con hasta aproximadamente 50% de curtientes de intercambio, referido a la cantidad de curtientes previos empleados, sin caldo,
- 20.
- 25.
- 30.



hasta que la totalidad de la sección de las pieles en verde estén curtidas, a continuación se enjuaga y se termina de curtir con los curtientes vegetales y/o sintéticos en forma en sí conocida.

5. Bajo curtientes auxiliares sintéticos se entienden aquí, contrario a los curtientes de intercambio, aquellos curtientes de naturaleza aromática que no muestran ningún buen efecto autocurtiente propio (sobre la definición de los curtientes auxiliares y de intercambio, véase, por ejemplo, A. Küntzel, "Das Leder" (El Cuero) 6 [1955] pág. 200-207, especialmente pág. 202, 1^{er} apartado). Los curtientes auxiliares sintéticos comprenden principalmente el grupo de los productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos con formaldehído así como las
10. "Novolacas" que están relativamente fuertemente sulfonadas. Tales novolacas fuertemente sulfonadas contienen por ejemplo, en promedio aproximadamente 0,8 - 1,0 radicales de ácido sulfónicos ligados a un resto fenílico. (Respecto a la expresión "Novolacas" véase B.K. Hultzsch, "Chemie del Phenolharze" (Química de las resinas fenólicas) [1950], pág. 107).
- 15.

- Para el nuevo procedimiento son especialmente adecuados los curtientes auxiliares a base de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído. Han demostrado ser especialmente ventajosos aquellos productos de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído/^{que} con ácidos inorgánicos u orgánicos se han ajustado a un índice ácido de por lo menos 30,
- 20.
- 25.
30. preferentemente 50 - 120 y que en caso dado contienen

322797

- 6 -



aún 5 - 20% de su peso de sales neutras orgánicas solubles en agua. Bajo índice ácido se entiende el consumo de mg KOH para la neutralización de 1 g. de substancia seca de curtiente.

5. Los productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído a emplear como curtientes previos se pueden sustituir total, o ventajosamente en parte por deslixiviación sulfítica.

10. Como productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, que se han de emplear como curtientes previos, se emplean preferentemente aquellos que se pueden obtener, según métodos técnicos conocidos, de mezclas de sulfuración de naftalina que contienen esencialmente ácido

15. β -naftalinsulfónico. La proporción molecular entre el ácido naftalinsulfónico y el formaldehído asciende ventajosamente a aproximadamente 1 : 0,6 hasta 1 Mol. Por regla general, se transforman los productos de condensación, terminada la reacción en sus sales

20. de metal alcalino o amonio y después se secan. Contienen sulfato de metal alcalino o amónico provenientes del ácido sulfúrico empleado en la mayoría de los casos en exceso para la sulfonización de la naftalina. Se pueden emplear también los productos liberados de estas sales neutras.

25. Bajo deslixivaciones sulfíticas se entienden, como es sabido, las mezclas técnicas que como componente principal contienen el ácido ligninsulfónico en forma de sus sales, especialmente de sus sales sódicas.
- 30.



- Para la graduación del índice de acidez de por lo menos 30 en los curtientes previos, a emplear preferentemente, son adecuados ante todo los ácidos carboxílicos, tales como el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido glutárico o el ácido adípico. A los productos de condensación del ácido naftalinsulfónico o las deslixiviaciones sulfíticas se les pueden agregar ácidos líquidos y sólidos.
- 5.
10. Según una variante del procedimiento de la presente invención, se puede proceder también tratando las pieles en verde aciduladas, en forma en si conocida, con ácidos en presencia de sales, primeramente con un curtiente previo que represente un producto de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y/o una deslixiviación sulfítica que aún no se haya ajustado a un índice ácido de por lo menos 30, en caso dado, junto con la parte indicada de curtiente intercambiador, antes o durante este tratamiento, con un curtiente previo neutro o más ligeramente ácido se ajusta con ayuda de ácidos inorgánicos u orgánicos un índice de acidez de por lo menos 30, referido a la cantidad del curtiente previo empleado, y a continuación se termina de curtir en la forma usual, como antes mencionado, con curtientes vegetales y/o sintéticos.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Ejemplos de las sales sódicas inorgánicas solubles en agua son entre otras el sulfato sódico, el cloruro sódico, el sulfato potásico, el cloruro potásico, el sulfato amónico, el cloruro



amónico y otras sales inorgánicas solubles en agua de reacción neutra conocidas.

5. De acuerdo con la definición se pueden emplear con los curtientes auxiliares, para el curtido previo, también curtientes de intercambio sintéticos.

10. La parte de los curtientes intercambiadores, sin embargo, no deberá ser por regla general superior a aproximadamente el 50% de la cantidad de curtiente previo empleada en total.

15. El curtido previo se efectúa sin caldo y durante tanto tiempo hasta que las pieles en verde estén totalmente curtidas. Para ello es suficiente del 5 - 15 % de curtiente previo, referido al peso de las pieles en verde; preferentemente se emplean aproximadamente 8 - 10 % de curtiente previo. Según el material de piel en verde empleado se termina el curtido previo después de 2 - 4 horas. La terminación del curtido con los curtientes vegetales y/o sintéticos se efectúa según métodos conocidos.

20. Bajo un curtido sin caldo, en el sentido de la presente invención, se entienden los procedimientos de curtido en los cuales el curtiente se emplea sin o sin cantidades esenciales de agua.

25. Los curtientes previos se emplean por regla general en forma de polvo. Sin embargo, también es posible el empleo de productos sólidos, por ejemplo, en forma de bloque o de melazas altamente concentradas. El proceso de curtido en sí se efectúa preferentemente mediante batanado de las
- 30.



pieles en verde o de los cueros con los curtientes en un noque en rotación.

- Ya se conoce generalmente el emplear curtientes sintéticos en caldo para el curtido previo de las pieles. Con una cantidad del 5 - 15 %, referido al peso de las pieles en verde, se logra aquí solo un curtido previo de la superficie, pero no un curtido total de las pieles en verde. Aumentando la concentración del curtiente con igual cantidad de caldo, es decir, aumentando la cantidad de curtiente, referido al peso de las pieles en verde, se puede lograr un curtido total. Aquí, sin embargo, la piel en verde recoge una cantidad de curtiente superior al 5 - 15 % y el proceso de curtido dura considerablemente más que un curtido previo, según el nuevo procedimiento.
- Además la cantidad de curtiente absorbido y la cantidad de curtiente necesaria para lograr un curtido total será mayor contra más astringente sea el curtiente. Mediante la recepción de mayores cantidades de curtiente se determina entonces, sin embargo, ampliamente el carácter de los cueros ya por el curtiente previo y no se puede hablar entonces de un curtido previo en el verdadero sentido de la palabra. En el curtido previo, según la presente invención, sin caldo, se puede lograr por el contrario con las cantidades de curtientes previos usuales para el curtido previo, con los cuales en otras circunstancias solo se logra una iniciación superficial del curtido, un curtido total de la piel en
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322797 - 10 -



- verde. Aquí se logra como ventaja decisiva del nuevo procedimiento la posibilidad de poder retirar de las pieles en verde, previamente curtidas, las sales indeseadas para el curtido mediante un simple enjuagado. El carácter de los cueros se puede, por lo tanto, determinar en la forma deseada mediante la clase del curtido final. Las pieles en verde curtidas previamente sin caldo, según la presente invención, son considerablemente más lisas que las que se obtienen después de un curtido previo con los mismos curtientes en caldo. Además, mediante el curtido previo, según la presente invención, se logra un curtido total más rápido y más igualado durante la terminación del curtido con los curtientes vegetales y, en caso dado, sintéticos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se ha demostrado además que la terminación del curtido con los curtientes vegetales y/o sintéticos de las pieles en verde, previamente curtidas, según el presente procedimiento y enjuagadas, se puede efectuar ventajosamente sin caldo. La terminación del curtido sin caldo se puede realizar con el procedimiento según la presente invención, también en escala técnica sin peligro de un curtido muerto o de una formación de grano de batanado indeseablemente fuerte.
- 20.
- 25.

- El procedimiento, según la presente invención, es especialmente adecuado para la obtención de cueros de marcos, vaquetas, cueros para semisuelas, tiras para cueros de contrasuelas o cueros de
- 30.



suelas.

En los ejemplos siguientes, siempre que no se indique otra cosa, significan las partes en peso kilogramos.

5.

EJEMPLO 1 -

- Un coupon de vaca de 8 mm de grosor, sin partir, encenizado en la forma usual para los cueros de suelas en el taller de aguas, se parte en trozos de aproximadamente 8 x 30 cm. Los trozos se batanan en 300 partes de agua (todas las indicaciones de porcentajes referidas al peso de las pieles en verde) 2 % de sulfato amónico, 1,5 % de metabisulfito sódico y 0,5 % de ácido fórmico (al 85%) durante la noche en el noque. Después de evacuar el caldo (valor pH aproximadamente 6) se batanan los trozos de pellejo totalmente descalcados, cuyo corte se tiñe igualmente amarillo hasta verde amarillento con el indicador azul bromotimol, con 100 % de agua, 7 % de sal común, 1,5 % de ácido sulfúrico (66^oBé) y 1 % de formiato de calcio durante 1 hasta 2 horas y después se deja durante la noche en el caldo (valor pH aproximadamente 3,2 hasta 3,5). Algunos de los trozos de pellejo se curten entonces sin caldo previamente en una máquina de batanar, tal y como se describe por E. Komarek y G. Mauthe en "Das Leder" (El Cuero) 12, [1961], págs. 285-289, especialmente en la página 287, con 10 % de uno de los curtientes previos mencionados a continuación. Después de un tiempo de batanado total de unas 5 horas está la piel en verde total-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



mente curtida.

5. Como curtiente previo se emplea una mezcla en forma de polvo que se compone de 40 partes en peso de un producto de condensación, presente como sal amónica, de ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído en proporción molecular de 1 : 0,65, 20 partes en peso de una deslixiviación sulfútica descalcificada en forma de su sal sódica, 20 partes en peso de un producto de condensación presente en forma de sal amónica de 1,5 Mol de ácido β -naftalinsulfónico con 1 Mol de dihidroxidifenilsulfon y 1,25 Mol de formaldehído, 10 partes en peso de ácido glutárico y 10 partes en peso de sulfato sódico.
- 10.

15. Las pieles en verde previamente curtidas se enjuagan y en el noque se terminan de curtir con 400 % de agua y 35 % de curtiente puro de una de las mezclas de curtientes vegetales abajo mencionados. La mitad de los curtientes vegetales se emplea inmediatamente y el resto se agrega en 3 partes en períodos de tiempo de cada vez 3 horas.
- 20.

25. La mezcla de curtiente vegetal se compone de 60 partes en peso de curtiente puro de castaño, normal, 20 partes en peso de curtiente de mimosa, 10 partes en peso de curtiente puro valex y 10 partes en peso de curtiente puro myrobalaneno.

30. Trozos de piel en verde comparables del mismo pellejo se batanan en el mismo curtiente previo, pero con 300 % de agua en el noque. Con un empleo de 10 % de curtiente previo se ha iniciado el curtido después de una duración del batanado de 5



- horas solo cada vez en una quinta parte de la piel desde ambos lados. Después de una duración del batanado de aproximadamente 100 horas están curtidos de la piel en verde del lado del grano sólo un tercio y del lado de la carne solo un cuarto. Si por el contrario se introducen 40 % de curtiente previo en 300 % de caldo entonces, después de un tiempo de curtido de 100 horas aproximadamente, tampoco está la piel totalmente curtida. Si en lugar del curtiente previo antes mencionado se emplea un curtiente de intercambio a base de un producto de condensación de 1,5 Mol de ácido naftalinsulfónico con 1 Mol de dihidroxidifenilsulfona y 1,3 Mol de formaldehído, entonces con un empleo del 10 % no se logra un curtido total, con más cantidad recoge la piel en verde más del 10 - 15 % de curtiente, es decir, aproximadamente 30 % de curtiente. Esto significa que el cuero está prácticamente terminado de curtir y no solo curtido previamente.

20.

EJEMPLO 2 -

- 150 partes en peso de trozos de cuello de pieles en verde alcalinas de vaca, adecuados para cueros de marcos (grosor de la hoja 3,5 - 4 mm) que en el taller de aguas se encenizaron en la forma usual, se lavan primeramente con 500 % de agua (todas las indicaciones de porcentajes referidas al peso de las pieles en verde) y después se enjuagan durante 5 minutos con agua de 20 - 25°. Después de evacuar el caldo de enjuague se desen-

25.
30.



- colan las pieles en verde con 300% de agua, 2 % de sulfato amónico, 1,5 % de metabisulfito sódico y 0,3 % de ácido clorhídrico al 37%. Después de un batanado de 2 hasta 3 horas se evacua el
5. caldo. Las pieles en verde se batanan entonces con 60% de agua de 20°C, 5% de sal común, 1,5% de formiato de calcio y 1,2% de ácido sulfúrico (66°Bé) durante unas 2 horas, y durante la noche se deja en el caldo de adobe. El caldo de adobe,
10. que tiene un valor pH de aproximadamente 3,6 - 3,8, se vacía entonces en todo lo posible.
- Las pieles en verde aciduladas se siguen batanando directamente a continuación en el mismo noque bajo adición de 10% del curtiente previo
15. descrito a continuación durante 3 hasta 4 horas. Las pieles en verde están entonces totalmente impregnadas por el curtiente previo. A continuación se enjuaga durante 10 minutos con agua de 30-35°C y el caldo de enjuague se evacua. Como curtiente
20. previo se emplea una mezcla en forma de polvo de 50 partes en peso de un producto de condensación presente en forma de sal sódica de una mezcla de naftalinsulfonación técnica, que contiene esencialmente ácido β -naftalinsulfónico, y 0,65 Mol
25. de formaldehído por Mol de ácido naftalinsulfónico, 25 partes en peso de deslixiviación sulfítica descalcificada, limpiada, (sales sódicas) y 15 partes en peso de un producto de condensación obtenido, según procedimientos conocidos, de 1,5 Mol de ácido
30. β -naftalinsulfónico, 1 Mol de dihidroxidifenilsulfon



y aproximadamente 1,25 Mol de formaldehído, así como 10 partes en peso de ácido glutárico.

- Los cueros previamente curtidos que se quedan en el noque se enjuagan y a continuación se batanan durante aproximadamente 1 hora sin caldo con 15% de curtiente puro de un extracto de quebracho sulfitado, en forma de polvo y 1% de aceite de pescado. Después se agrega 5% de curtiente puro de un extracto de mimosa en forma de polvo y se sigue batanando durante 2 hasta 4 horas. Los cueros se blanquean con un blanqueador sintético, usual en el mercado, y se terminan en la forma usual. Se obtienen cueros lisos sin granos de batanado.

15. EJEMPLO 3 -

- Para la preparación de vaquetas para carteras se batanan en la forma usual en el taller de aguas, pieles en verde de vaqueta (grosor de la hoja 2,5 - 3 mm) en el noque con 200% (todos los porcentajes referidos al peso de las pieles en verde) de agua de aproximadamente, 30°C, 1,5 % de sulfato amónico y 0,5 % de metabisulfito sódico durante 1 hasta 1½ horas. El caldo se evacua y las pieles se adoban directamente a continuación con 60% de agua, 5% de sal común, 1,2 % de formiato de calcio y 0,8 % de ácido sulfúrico (66°Bé). Después de un batanado de unas 2 horas se dejan las pieles en verde durante la noche en el caldo. El caldo de adobo, que muestra un valor pH final de aproximadamente 3,6 - 3,8 se evacua.

322797 - 16 -



- Las pieles en verde aciduladas se siguen batanando a continuación en el mismo noque con 8 % de curtiente previo en forma de polvo. El curtiente previo se compone de 80 partes en peso de un producto de condensación de una mezcla técnica de sulfuración naftalínica que esencialmente contiene ácido β -naftalinsulfónico y 0,65 Mol de formaldehído por Mol de ácido naftalinsulfónico, 10 partes en peso de sulfato sódico y 10 partes en peso de ácido adípico.
- 5.
- 10.
- Después de un batanado de 2 hasta 3 horas de duración están las pieles en verde curtidas igualmente; para retirar las sales, se enjuaga.
- A continuación se termina de curtir en el mismo noque primeramente con 10% de curtiente puro de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo, duración del batanado 1 hora, y a continuación bajo adición de 4 % de curtiente puro de un extracto de castaño edulcorado en forma de polvo, 2% de curtiente puro del mismo extracto de quebracho en forma de polvo y 2% de curtiente intercambiador sintético curtiente blando usual en el mercado.
- 15.
- 20.
- Después de un curtimiento total de unas 4 hasta 5 horas están los cueros terminados de curtir, se engrasan en la forma usual y se terminan.
- 25.
- Se obtienen cueros claros de tonalidad de color igualada que no muestran o solo muy pocos granos de batanado.

EJEMPLO 4 -

30. Para la preparación de vaquetas se des-

322797¹⁷ -



- calcinan y adoban las pieles en verde preparadas previamente en el taller de aguas como indicado en el Ejemplo 3. Las pieles en verde aciduladas se batanan entonces sin caldo con 10 % de una mezcla en forma de polvo de 50 partes en peso de una sal sódica secada por rociado de un producto de condensación de 1 Mol de ácido β -naftalinsulfónico y 1 Mol de formaldehído y 50 partes en peso de una resina secada por rociado, que se obtuvo por condensación de 1 Mol de 4,4'-dihidroxidifenilsulfon con 1 Mol de ácido β -naftalinsulfónico y 1 Mol de formaldehído y ulterior neutralización con sosa cáustica, bajo adición de 0,5 % de ácido acético. Los cueros se lavan 10 minutos con 300 % de agua de unos 30°C y después durante 10 minutos se enjuaga con agua de 30°C.
- 5.
- 10.
- 15.

- La terminación del curtido se efectúa en la forma usual en un paso de colores con 5 colores de 2-6^oBé. Aquí se emplea una mezcla de curtiente de quebracho sulfitado y mimosa en proporción de partes en peso iguales de curtiente puro. Después de una duración del curtido de aproximadamente una semana están los cueros totalmente curtidos y se terminan en la forma usual. Se obtienen cueros claros y lisos.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 5 -

- Vaquetas en verde preparadas en el taller de aguas en la forma usual (grosor de hoja 3 mm) se desencalan y adoban como indicado en el Ejemplo 3. Después de evacuar el caldo de adobado se bata-
- 30.

322797

- 18 -



nan en el noque las pieles en verde sin caldo con 10 % de uno de los curtientes en forma de polvo descritos a continuación durante unas 2 horas. Están entonces las pieles igualmente curtidas y

5. se enjuagan 10-20 minutos con agua de aproximadamente 30°C.

Como curtiente previo se emplea un producto de condensación presente como sal amónica, secado por rociado, de una mezcla de sulfuración naftalínica técnica, conteniendo esencialmente

10. ácido β -naftalinsulfónico y 0,65 Mol de formaldehído por Mol de ácido naftalinsulfónico que, mediante adición de ácido glutárico, es ajustado a un índice de acidez de aproximadamente 120.

15. Los cueros previamente curtidos se enjuagan y a continuación se terminan de curtir en el noque con un caldo de curtido vegetal de 6^ºBé. La mezcla de curtientes se compone de 40 partes en peso de curtiente puro de quebracho sulfitado, 40

20. partes en peso de curtiente puro de mimosa y 20 partes en peso de curtiente puro de un curtiente de intercambio sintético, de curtimiento blando, tal como se obtiene de 1 Mol de 4,4'-dihidroxidifenil sulfon, 0,85 Mol de ácido β -naftalinsulfónico y 1

25. Mol de formaldehído.

Después de una duración de unos 3 días están los cueros totalmente curtidos. Después de la terminación usual se obtienen cueros lisos y de tacto suave.

EJEMPLO 6 -

- Pieles en verde cortadas adecuadas para la obtención de cueros de contrasuela se desencalan en la forma usual y se adoban con ácido sulfúrico, ácido fórmico y sal común. Las pieles en verde, que
5. en corte con el indicador verde bromocresol muestran un teñido verde amarillo igualado, se batanan sin flota en el noque con 15 % (% referido al peso de las pieles en verde) de un curtiente previo en
10. forma de polvo que se describe a continuación. Después de una duración del batanado de unas 4-5 horas están las pieles igualmente curtidas y se enjuagan. La terminación del curtimiento se efectúa directamente a continuación en el mismo noque después
15. de evacuar el caldo de enjuague. Sin adición de caldo se emplean para ello 17 % de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo y 7 % de un extracto de castaño en forma de polvo.
20. Como curtiente previo se emplea una mezcla en forma de polvo de 50 partes en peso de una deslixiviación sulfítica desencalada secada por rociado (sal sódica) y 50 % de un curtiente intercambiador sintético. El curtiente de intercambio se obtiene mediante reacción de 1 Mol de ácido fenolsulfónico con 1,2 Mol de úrea y 1,7 Mol de formaldehído, ulterior tratamiento del producto de
25. reacción obtenido con 1,75 Mol de fenol y 0,56 Mol de formaldehído, neutralización con sosa cáustica, secado por rociado de la mezcla y adición y mezcla
30. de ácido adípico. La cantidad de ácido adípico se

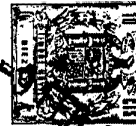


5. dimensiona de manera que la mezcla en forma de polvo muestre el índice de acidez 100. Datos sobre los procedimientos de fabricación para tales curtientes sintéticos de intercambio figuran, por ejemplo, en la patente Alemana 1.113.457.

Los cueros se terminan una vez curtidos en la forma usual. Se obtienen cueros para suelas lisos y flexibles.

EJEMPLO 7 -

10. Se trabaja como indicado en el Ejemplo 6. Solo que en lugar del curtiente previo allí utilizado se emplean 15 % (referido al peso de las pieles) de un curtiente previo que se compone como sigue:
15. El curtiente previo contiene 35 partes en peso de un producto de condensación neutro, presente como sal sódica, secado por rociado, de una sulfuración técnica de naftalina y formaldehído. La sulfuración técnica de naftalina se compone esencialmente de ácido β -naftalinsulfónico.
20. La proporción molar entre ácido naftalinsulfónico: formaldehído asciende a 1:0,7. En el curtiente previo están contenidas además 35 partes en peso de un producto de condensación neutro, secado por rociado, presente en forma de sal sódica, de 1 Mol de ácido β -naftalinsulfónico, 0,5 Mol de o-clorofenol y 0,87 Mol de formaldehído. Tales productos de condensación se obtienen, por ejemplo, según las indicaciones en la patente Alemana 927.331. Finalmente
25. contiene el curtiente previo 10 partes en
- 30.



peso de ácido oxálico anhidro y 20 partes en peso de sulfato amónico o potásico.

EJEMPLO 8 -

5. Para la obtención de un cuerpo de suelas partido se trabaja como indicado en el ejemplo 6. Sin embargo, en lugar del curtiente previo allí mencionado se emplean, como curtiente previo, los siguientes productos:

10. 10 % (referido al peso de las pieles en verde) de un producto de condensación neutro, secado por rociado, presente como sal sódica de un ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído (proporción molar 1:0,65 Mol) y 10 % de un curtiente de intercambio presente en forma de una melaza al 50% aproximadamente. Como curtiente de intercambio se emplea un producto de condensación de 1 Mol de ácido naftalinsulfónico, 1,9 Mol de pirocatequina y 1,46 Mol de formaldehído, que se había neutralizado con amoníaco y mediante adición de ácido acético ajustado a un índice de acidez de 100 (referido al contenido sólido del curtiente de intercambio).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 9 -

25. Se trabaja como indicado en el Ejemplo 6. Como curtiente previo se emplean 10 % (referido al peso de las pieles en verde) de una mezcla en forma de polvo de 50 partes en peso de un producto de condensación neutro, secado por rociado, presente como sal sódica, de ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído (proporción molar 1:1), 30 partes en peso de bisulfato sódico anhidro y 20 partes en
- 30.

322797-22 -



peso de sulfato amónico.

EJEMPLO 10 -

- Pieles de adobo adecuadas para la obtención de cuero para forros (por ejemplo pieles de cabra) se batanan con aproximadamente 20 % (referido al peso de las pieles adobadas) de agua de 20° durante unos 20 - 30 minutos en el noque. La cantidad de agua se debe dimensionar de manera que sea casi totalmente absorbida por las pieles, como regla general, relativamente secas. Después se agregan 7 % de un producto de condensación en forma de polvo, neutro, presente en forma de sal sódica, secado por rociado, de ácido β -naftalin-sulfónico y formaldehído. Después de un batanado de algunos minutos de duración se agregan aproximadamente 1 % de acetato sódico (1:10 en solución de agua). La cantidad de acetato sódico se dimensiona de manera que en la reducida cantidad de caldo en el noque se presente un valor pH de 3,2 - 3,5. Después de un batanado de unas 2 horas están las pieles curtidas y se enjuagan con agua de 20°C. Después de evacuar el caldo de adobo se termina de curtir sin caldo en el noque con 12 % de curtiembre puro de una mezcla de 50 partes de curtiembre puro de un extracto de quebracho sulfitado, 25 partes de cubriente puro de un extracto de castaño y 25 partes de curtiembre puro de un extracto de quebracho ligeramente sulfitado. Después de unas 2 horas ha terminado el curtimiento. Los cueros se engrasan en la forma usual y se terminan. Se
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



obtienen cueros lisos sin grano de batanado.

- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 10 de Febrero de 1965, bajo el N^o F 45.189 IVc/28a acogiéndose, por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO RAPIDO DE CUEROS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Procedimiento para el curtido rápido de cueros, mediante adobado de las pieles en verde, curtimiento previo con curtientes sintéticos y terminación del curtido con curtientes vegetales y/o sintéticos, caracterizado porque las pieles en verde preparadas en la forma usual se acidulan mediante tratamientos con ácidos en presencia de sales, se curten previamente con aproximadamente 5 - 15 %, referido al peso de las pieles en verde, de curtientes auxiliares sintéticos y/o deslixiviación sulfútica, en caso dado junto con hasta un 50%, referido a la cantidad de cur-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322797

- 24 -

-9 FEB. 1967



- tiente previo empleado, de curtientes de intercambio, sin caldo, hasta que toda la sección de las pieles en verde esté curtida, a continuación se enjuaga y finalmente se termina de curtir con
5. curtientes vegetales y/o sintéticos.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la terminación del curtido se efectúa sin caldo con curtientes vegetales y/o sintéticos.
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como curtientes previos se emplean curtientes auxiliares sintéticos a base de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, en caso
15. dado junto con hasta un 50 % de curtientes de intercambio sintéticos, referido a la cantidad de los curtientes previos empleados.
- 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque para el curtido previo se emplean productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído que contienen ácidos orgánicos y/o inorgánicos en una cantidad tal que muestren un índice de acidez de por lo menos 30, preferentemente de
20. 50 hasta 120, y que en caso dado contienen aún
25. un 5 hasta 20 % de su peso de sales neutras, inorgánicas, solubles en agua.
- 5ª.- "Procedimiento para el curtido rápido de cueros"; tal y como queda substancial-

322797

- 25 -

-9 FEB



mente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de veinticinco
hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, -9 FEB. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AG.,

J. GOMEZ GONZALEZ Y MODESTO

por Fideicomiso: E. Hernández Ruiz