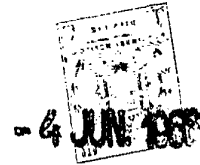


327572
PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 9494-Sp.



327572

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para el curtido rápido de cueros semipesados y pesados".

=====

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

=====

Ya se conocen una serie de procedimientos de curtido rápido para la obtención de cueros curtidos vegetalmente en los cuales las pieles en verde, antes de terminar de curtir con los curtientes vegetales, se tratan previamente con ácido en forma de un

5.

- 2 327572



5. adobo. Siempre que para ello se empleen ácidos minerales o ácidos grasos inferiores es necesaria una adición de sales neutras, por ej, sal común, para evitar una hinchazón indeseada de las pieles en verde. Un tratamiento previo de esta clase, mediante adobado, es especialmente usual cuando las pieles en verde, antes de terminar de curtir, se curten previamente con curtientes de cromo o cromosos.

10. Ya se ha propuesto emplear ácidos orgánicos que no tienen efecto hinchador, especialmente los ácidos naftalinsulfónicos, para acidular las pieles en verde antes de curtir con los curtientes vegetales. Al emplear estos ácidos no es necesaria una adición de sales, y se logra un aceleramiento de la terminación del curtido con los curtientes vegetales y un blanqueamiento del color del cuero.

15. Para acidular las pieles en verde es necesaria una cantidad determinada de ácido que, en los ácidos orgánicos que no tienen efecto hinchador, es relativamente grande debido a su elevado peso equivalente. Como estos ácidos orgánicos, en comparación con los ácidos minerales, tales como el ácido sulfúrico, además solo se obtienen a un precio relativamente elevado, su empleo en la práctica solo es posible en forma limitada por razones económicas. Al emplear ácidos naftalinsulfónicos como
20. medios para la acidulación hay que añadir además que estos ácidos, que además actúan fuertemente corrosivos sobre los metales, son muy higroscópicos y solo se presentan en una forma de pasta o bloque de difícil manipulación. Estos ácidos se deben por lo tanto disolver en
25.
30.



agua convenientemente antes de su empleo. Para ser utilizados para la acidulación de las pieles en verde en el noque sin caldo son por lo tanto poco adecuados.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento de curtido rápido en el cual las pieles en verde se acidulan con mezclas de ácidos minerales o en solución acuosa de sales de reacción ácido mineral y sales de ácidos naftalinsulfónicos, se curten previamente con curtientes de cromo o cromosos y después se terminan de curtir con curtientes vegetales y/o sintéticos. En comparación con el empleo de ácidos naftalinsulfónicos libres para la acidulación se logra, con las mezclas de manejo considerablemente mejor, una terminación del curtido con los curtientes vegetales por lo menos igual de rápida. Se ha descubierto además que este nuevo procedimiento, que es el objeto de la presente invención, se puede efectuar en forma especialmente ventajosa sin caldo.

- Según el nuevo procedimiento se acidulan las pieles en verde, en caso dado desencaladas y mordentadas en la forma usual, con ácidos minerales o en solución acuosa de sales de reacción ácido mineral y sales de ácidos naftalinsulfónicos, en caso dado en presencia de sales neutras inorgánicas, solubles en agua y de ácidos carboxílicos. Los ácidos se emplean en una cantidad de manera que las pieles en verde, en toda su sección, al terminar el tratamiento muestren un valor pH inferior a 6,5, preferentemente de 3,0 - 3,6. Las pieles en verde aciduladas se curten entonces previamente en forma en sí conocida con 1) curtientes de cromo o con 2) curtientes de complejos de cromo ó 3) con mezclas de curtientes de cro-

327572-

4 JUN 1968

- mo y a) curtientes sintéticos y/o b) ácidos naftalinsulfónicos y/o c) productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído y/o d) deslixiviación sulfítica y se termina de curtir con curtientes vegetales y/o sintéticos. Los curtientes de cromo 1) - 3) se pueden emplear por si solos o también en mezcla.
5. Cuando se parte de pieles en verde no desescaladas se acidulan las pieles en verde alcalinas con ácidos minerales y sales del ácido naftalinsulfónico, empleándose como sales de los ácidos naftalinsulfónicos preferentemente sus sales amónicas o sales alcalinas. En el caso de emplearse sales alcalinas de los ácidos naftalinsulfónicos se utilizan simultáneamente entonces otras sales amónicas solubles en agua, cuando se parte de pieles en verde alcalinas, es decir aún no desescaladas y no mordentadas. Además estarán ventajosamente también presentes sales de ácidos sulfurosos, ácidos carboxílicos y, en caso dado además de las sales amónicas, ulteriores sales neutras inorgánicas solubles en agua.
10. Como sales de ácido naftalinsulfónicos se emplean preferentemente las sales de metal alcalino o amónicas del ácido β -naftalinsulfónico o de mezclas técnicas, que esencialmente contienen ácido β -naftalinsulfónico. Además son adecuadas las sales del ácido β -naftalinsulfónico, del ácido 1,5- ó 1,6-naftalindisulfónico ó del 1, 3, 6- ó 1, 3, 7-naftalinsulfónico. Con especial ventaja se pueden emplear además las mezclas técnicas neutralizadas que se obtienen como producto secundario en la fabricación de los ácidos naftalindisulfónicos y que esencialmente se componen de ácido sulfúrico y ácidos
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

327572-5 -



- naftalindisulfónicos. Las cantidades de tales sales de los ácidos naftalinsulfónicos empleados se encuentran por lo general en aprox. 0,5 - 10 %, preferentemente 1 - 6 % referido al peso de las pieles en verde. Como
5. ácidos minerales se pueden emplear especialmente los ácidos sulfúricos, el ácido clorhídrico o el ácido fosfórico. Además también se pueden emplear sales de reacción ácido mineral en solución acuosa, tal como el bisulfato sódico o potásico. La cantidad de los ácidos minerales a
10. emplear depende del valor pH que las pieles en verde hayan de tener al final del tratamiento.

- Ejemplos de las sales neutras inorgánicas solubles en agua son entre otras: el sulfato sódico, el cloruro sódico, el sulfato potásico, cloruro potásico, el sulfato amónico, el cloruro amónico y otras sales inorgánicas neu-
15. tras conocidas de reacción neutra. Estas sales se emplean por lo general en cantidades de aprox. 0,5 - 10 % referido al peso de las pieles en verde.

- Ácidos carboxílicos especialmente adecuados a emplear según el presente procedimiento son aquellos de la
20. serie alifática, tal como el ácido fórmico, acético, propiónico, adípico, glutárico, oxálico y los ácidos oxicarboxílicos, tales como el ácido láctico, así como el ácido cítrico. De la serie aromática son de mencionar por ejemplo: el ácido sulfoftálico y sulfosalicílico. También se
25. pueden emplear mezclas de ácidos carboxílicos. Los ácidos carboxílicos se emplean por regla general en cantidades de 0,5 - 2 % de ácido fórmico o de una cantidad equivalente de otro ácido carboxílico, referido al peso de las pie-
30. les en verde.

327572

- 6 -



- Como sales amónicas de otros ácidos, distintos a los ácidos naftalinsulfónicos, que se pueden emplear simultáneamente son de mencionar entre otros las sales amónicas de ácidos inorgánicos, tales como sulfato amónico y cloruro amónico, o las sales amónicas solubles en agua de ácidos orgánicos, tal como el acetato amónico, el formiato amónico y el ftalato amónico. Muchas veces se emplean con ventaja también las mezclas de tales sales amónicas.
- 5.
10. Mediante el empleo simultáneo de sales amónicas y ácidos carboxílicos se logra una acidulación más igualada y mas rápida de las pieles en verde. La adición de sales del ácido sulfuroso elimina el hidrógeno sulfurado que se libera al acidular las pieles en verde alcalinas.
15. No era de prever que con las mezclas según la presente invención de ácidos minerales y sales de los ácidos naftalinsulfónicos se pudiese lograr una aceleración por lo menos igual de buena de la terminación del curtido al terminar de curtir con curtientes vegetales como
20. con el ácido naftalinsulfónico libre. Hasta ahora se suponía generalmente que solo los ácidos libres, que actúan como hinchadores, empleados como adobo libre de sal, mostraban estos ventajosos efectos. En comparación con los ácidos naftalinsulfónicos libres tienen sus sales la ventaja de poderse manejar considerablemente mejor. Se puede lograr una influenciación de la terminación del curtido con curtientes vegetales por las sales neutras introducidas al acidular las pieles en verde con las mezclas
25. de la presente invención mediante enjuagado de las pieles en verde curtidas previamente con los curtientes de cromo
- 30.



o cromosos sin que se pierda el efecto específico de la acidulación según la presente invención.

5. En una forma de ejecución ventajosa del nuevo procedimiento se acidulan sin caldo las pieles en verde, en caso dado desencaladas y mordentadas con mezclas de ácidos minerales y sales de los ácidos naftalinsulfónicos, en caso dado en presencia de sales neutras inorgánicas solubles en agua y de ácidos carboxílicos, y después se curten previamente en la forma usual con curtientes de cromo o cromosos y se terminan de curtir con curtientes vegetales y/o sintéticos.

10. Como medios para acidular sin caldo las pieles en verde son especialmente adecuadas las mezclas en forma de polvo de las sales de los ácidos naftalinsulfónicos con bisulfato sódico y/o potásico. Igual de ventajosas son las sales secadas por pulverización de metal alcalino o amonio de tales mezclas técnicas que contienen ácidos naftalindisulfónicos y en caso dado, ácidos naftalintrisulfónicos, tal y como se obtienen como producto secundario en la fabricación de los ácidos naftalindisulfónicos, en mezcla con bisulfatos como mezcla en forma de polvo para la acidulación de las pieles en verde.

20. El curtido previo con los curtientes de cromo o con curtientes complejos de cromo o con mezclas de curtientes de cromo y los mencionados componentes a) hasta d) se efectúa según métodos conocidos. Por regla general se emplea cantidades de curtiente de cromo insuficientes para la terminación del curtido

25. Especialmente adecuado es un curtido previo según el procedimiento descrito en la patente alemana
- 30.

327572 - 8 -



1 153 857. Especialmente ventajoso es un curtido previo sin flota según la patente francesa 1 330 451.

5. Curtientes previos de cromo son los sulfatos de cromo (III) listos para curtir que se introducen directamente en forma de polvo en el noque. En medida especial son adecuados los curtientes de cromo en forma de polvo que son objeto de la patente belga 609 653. Se pueden utilizar especialmente los curtientes de complejo de cromo que se obtienen mediante mezcla de sales de cromo (III)
10. con aquellos curtientes sintéticos que se obtienen por la sulfometilización de los productos de condensación de fenol-formaldehído. Indicaciones sobre la constitución de tales curtientes figuran en la patente alemana 1 153 857.

15. Especialmente ventajosos son además las mezclas de las sales del cromo (III) con ácidos naftalinsulfónicos o con productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehído, especialmente con sales sódicas de tales productos o mezclas de deslixiviación sulfítica, especialmente con sales sódicas de deslixiviaciones sulfíticas desencaladas.
- 20.

- Los curtientes previos 1) hasta 3) se emplean preferentemente en tales cantidades de manera que los cueros terminados obtenidos tengan un contenido en óxido de cromo de menos de 1,5 % de Cr_2O_3 , preferentemente menos de 0,6 % de Cr_2O_3 .
- 25.

La terminación del curtido se efectúa con curtientes vegetales y/o sintéticos en forma en sí conocida.

- Ha demostrado ser especialmente ventajoso el que la terminación del curtido se pueda efectuar en el nuevo procedimiento sin caldo. Aquí no se presenta, tampoco
- 30.



trabajando en escala técnica, un peligro del curtido muerto o una formación indeseadamente fuerte de granos de batanado.

5. Una forma de ejecución preferente del nuevo procedimiento consiste en que, tanto la acidulación de las pieles en verde, como también el curtido previo con los curtientes de cromo o cromosos y finalmente la terminación del curtido con los curtientes vegetales y/o sintéticos se efectúan sin caldo. Aquí se tiene la ventajosa
10. posibilidad de poder trabajar en el mismo noque desde las pieles en verde alcalinas hasta el cuero totalmente terminado en un solo proceso de trabajo. Convenientemente se enjuaga, para retirar las sales introducidas por las pieles en verde alcalinas, antes de terminar de curtir y después de evacuar el caldo se termina de curtir
15. en el mismo noque con los curtientes vegetales y/o sintéticos sin caldo.

20. En comparación con el procedimiento de la patente francesa 1 330 451 ofrece el nuevo procedimiento un modo de trabajo más sencillo, una terminación del curtido más rápida y especialmente en la ejecución en escala técnica, un cuero con destacadamente menos o ausencia total de granos de batanado.

25. En una forma de ejecución preferente del nuevo procedimiento, en el cual tanto la acidulación como también el curtido previo y la terminación del curtido se efectúan sin flota, ha demostrado ser ventajoso iniciar la terminación del curtido con curtientes sintéticos en forma de polvo. Aquí se pueden emplear como descrito en
30. la patente francesa 1 329 231, aquellos curtientes sin-

327572₁₀ -



- téticos que actúan como buenos dispersadores, son de fácil solubilidad, pero, muestran un buen efecto autocur-
tiente. Tales curtientes son por ej. los curtientes de intercambio, tal y como quedan descritos en la patente alemana 611 671. Más ventajosos resultan sin embargo, pa
5. ra la iniciación de la terminación del curtido sin caldo, los curtientes auxiliares sintéticos y/o la deslixivia-
ción sulfútica, en caso dado junto con hasta un 50 %, re-
ferido a la cantidad de los curtientes previos empleados,
10. de curtientes de intercambio. Ventajosamente se inicia la terminación del curtido sin caldo con aquellos produc-
tos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formal-
dehído y/o con aquellas deslixiviaciones sulfúticas que
con ácidos inorgánicos u orgánicos se han ajustado a un
15. índice ácido de por lo menos 30, preferentemente 50 has-
ta 120 y que en caso dado contienen aún 5 - 30 % de su
peso en sales neutras inorgánicas solubles en agua.

- Bajo la acidulación o curtimiento sin caldo, en el sentido de la presente invención, se han de entender
20. aquellos procesos en los cuales los medios para la acidu-
lación o el curtido se aplican sobre las pieles en ver-
de o sobre el cuero si bién en estado húmedo, sin embar-
go, sin o sin cantidades esenciales de agua. Cada piel
en verde alcalina, hinchada, cede agua en el transcurso
25. de la acidulación. Por regla general asciende esto a
aprox. 15 - 25 %, referido al peso de las pieles en ver-
de, es decir, que en la acidulación según la presente
invención, sin caldo, se acumula en el transcurso del
proceso una cantidad correspondiente de caldo. Este cal-
30. do se puede evacuar antes del curtido previo con los



- curtientes de cromo o medios curtientes cromos. Sin embargo también se pueda, dentro del alcance de la presente invención, efectuar un curtido previo en presencia de este caldo separado durante la acidulación sin que produzca desventajas. Los productos se emplean al trabajar sin caldo por regla general en forma de polvo. Sin embargo también es posible el empleo de productos sólidos, por ej. en forma de bloques. La acidulación y el curtido sin flota se efectúa preferentemente mediante batanado de las pieles en verde o del cuero con los medios para la acidulación o con los curtientes en un noque en rotación.
- 5.
- 10.

- El nuevo procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de vaquetas, cueros de marcos, cueros de entresuela, cueros de suela, hojas de suela y waterproof.
- 15.

- En los ejemplos siguientes significan, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso por kg. Los porcentajes se refieren al peso de las pieles en verde empleadas.
- 20.

Ejemplo 1

- Pieles en verde de vaqueta (grosor de hoja 2 mm), desencaladas y mordentadas en la forma usual, se adoban con 60 % (todos los porcentajes referidos al peso de las pieles en verde) de agua de 20°C, 0,8 % de ácido sulfúrico, 66°Bé, 1,5 % de formiato potásico y 4 % de β -nftalinsulfonato sódico. Después de un batanado de unas 2 horas se han acidulado las pieles en verde igualmente. En la flota de adobo se curte entonces previamente con 2,5 % de un sulfato de cromo básico al 33 % en forma de
- 25.
- 30.

327572 - 12 -



4 JUN 1968

polvo (contenido en óxido de cromo 25 %). Después de un batanado de unas 2 horas de duración se han curtido igualmente las pieles en verde. Se evacua el caldo de curtido y las piles en verde curtidas previamente se enjuagan.

5.

Los cueros curtidos previamente se terminan de curtir en el noque con un caldo curtiente vegetal de 5°Bé. El caldo curtiente empleado se compone de 35 partes en peso de curtiente puro de Mimosa, 50 partes en peso de curtiente puro de un extracto de quebracho sulfitado y 15 partes en peso de curtiente puro de curtiente de intercambio sintético de curtido suave, tal y como se puede obtener de 1 Mol de 4,4'-dihidroxi-difenilsulfon, 0,85 Mol de ácido β -naftalinsulfónico y 1 Mol de formaldehído.

10.

15.

Después de una duración del curtido de unos 2 días están los cueros totalmente curtidos. Después del acabado usual se obtienen cueros lisos con un tacto suave.

20.

Los cueros previamente curtidos se pueden también terminar de curtir en un proceso de teñido con 5 colores de 2-6°Bé. Aquí se emplea una mezcla de curtiente de quebracho sulfitado y mimosa en proporción de partes en peso iguales de curtiente puro. Los cueros están entonces terminados de curtir después de un periodo de curtido de aprox. 1 semana y se terminan en la forma usual. Se obtienen cueros lisos y con cuerpo.

25.

Ejemplo 2

Pieles en verde, en hojas, adecuadas para la obtención de vaquetas se desencalan y mordentan en la forma usual. Las pieles en verde se batanan entonces sin

30.



- caldo en el noque con 5 % de una mezcla en forma de polvo de 50 partes en peso de bisulfato sódico ó potásico, 25 partes en peso de sulfato amónico o cloruro amónico y 25 partes en peso de β -naftalinsulfonato sódico empleando simultáneamente 0,9 % de ácido fórmico al 85 % (diluido 1:1 con agua). Las pieles en verde muestran, después una duración del tratamiento de aprox. 1,5 hasta 2 horas, en toda la sección un valor pH de aprox. 3,2-3,4. El caldo que se forma por la salida de agua de las pieles en verde durante la acidulación se deja en el noque y se agregan 4 % de un curtiente complejo de cromo en forma de polvo, tal y como se describe en el ejemplo 1 de la patente francesa 1 330 451. Sin agregar agua se batanan las pieles en verde aciduladas hasta que estén totalmente curtidas en toda la sección de las pieles. Esto es generalmente en caso después de una duración del curtido de 1,5 hasta 2 horas. Las pieles en verde previamente curtidas se enjuagan a continuación.
- Después de evacuar la flota de enjuagado se sigue batando las pieles en verde, previamente curtidas, en el mismo noque con 8 % de curtiente previo. El curtiente previo se compone de 80 partes en peso de un producto de condensación secado por pulverización, presente como sal amónica, de una mezcla de naftalinsulfonización 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 adipínico. Después de un batanado de 2-3 horas están las pieles en verde igualmente curtidas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 327572 JUN 1966

5. Para terminar el curtido se batana durante 1 hora en el mismo batán sin caldo primeramente con 10 % de curtiente puro de extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo. Después se agregan 4 % de curtiente puro de un extracto de castaño edulcorado, en forma de polvo, 2 % del mismo extracto de quebracho en forma de polvo y 2 % de un curtiente de intercambio sintético, de curtimiento suave, usual en el mercado, tal y como se puede obtener de 1 Mol de 4,4'-dihydroxidifenilsulfón, 0,9 Mol de ácido 5-naftalinsulfónico y 1 Mol de formaldehído.

10. Después de una duración total del curtido de unas 4-5 horas están los cueros terminados de curtir y se engrasan en la forma usual y se terminan. Se obtienen cueros claros, de tonalidad de color igualada, que no muestran, o solo muy pocos, granos de batanado.

15. Ejemplo 3

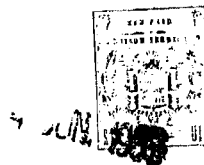
20. 500 kg de pieles en verde de vaqueta (grosor de hoja 3 mm), preparadas en la forma usual en el taller de aguas, se batanan para la obtención de vaquetas para carteras en un solo proceso de trabajo desde la piel en verde alcalina encenizada hasta el cuero terminado de curtir, sin rascado previo, en el noque con 5 % de una mezcla en polvo descrita a continuación, 0,2 % de metabisulfito sódico, 0,8 % de un ácido fórmico al 85 % diluido

25. 1:1 con agua y 0,2 % de ácido acético o ácido láctico. Aquí no se agrega ningún caldo. Después de media hasta una hora están las pieles igualadamente aciduladas y muestran en corte un valor pH de aprox. 3,2 - 3,4. La reducida cantidad de caldo formada (aprox. 15 - 20 %) se evacua.

30. La mezcla en forma de polvo empleada para acidular



- las pieles en verde se compone de 50 partes en peso de bisulfato sódico y 50 partes en peso de una mezcla técnica neutralizada con amoníaco y secada por pulverización de aprox. 65 % de ácido sulfúrico y aprox. 35 % de ácido 1,5- y 1,6-naftalindisulfónico, que aún contiene pequeñas cantidades de ácido 1,3,6- y 1,3,7-naftalintrisulfónico. Las pieles en verde aciduladas se siguen batando a continuación en el mismo noque con 4 % de curtiente previo en forma de polvo.
- 5.
10. El curtiente previo se compone de 50 partes en peso de un sulfato de cromo básico al 33 % (contenido en óxido de cromo 25 %) y 50 partes en peso de un producto de condensación presente como sal sódica de ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído (Proporción Molar: 1:0,65).
15. Después de un batanado de 2 horas de duración están las pieles en verde igualmente curtidas. Los cueros se lavan a continuación durante 10 minutos y se enjuagan durante 5 minutos a 30°C. La flota de enjuague se evacua totalmente.
20. Los cueros se siguen batanando entonces, sin caldo, con 6 % de un curtiente previo sintético en forma de polvo.
- El curtiente previo se compone de 70 partes en peso de un producto de condensación presente como sal amónica, secado por pulverización de una mezcla de naftalinsulfonización técnica que se compone esencialmente de ácido β -naftalinsulfónico, y formaldehído en proporción Molar de 1 Mol de ácido naftalinsulfónico por 0,9 Mol de formaldehído que, mediante la adición de ácido glutárico, se ha ajustado a un índice ácido de 120, y 30 partes en
- 25.
- 30.



peso de una deslixiviación sulfítica limpiada y desencalada.

5. Después de un batanado de 2 horas están los cueros igualmente curtidos. La terminación del curtido se efectúa a continuación en el mismo noque mediante la adición de 7 % de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo y 7 % de un extracto de mimosa en forma de polvo.

10. Después de un tratamiento de unas 3 - 4 horas están los cueros totalmente terminados de curtir y se engrasan y terminan en la forma usual. Se obtienen cueros lisos que no muestran, o solo muy pocos, granos de batanado.

Ejemplo 4

15. 500 kg de pieles en verde de coupon de vaca alcalinos, preparados en el taller de aguas según los métodos usuales para cueros de pisos, se igualan (grosor 4,2 mm) y en el noque, sin adición de agua, se batanan con 5 % de la mezcla descrita a continuación, 0,2 % de metabisulfito sódico y 1,2-1,5 % de ácido fórmico al 85 % durante aprox. 3 - 4 horas. La cantidad de caldo expulsado de las pieles en verde alcalinas hinchadas muestra un valor pH de aprox. 3,2 - 3,5. Las pieles en verde están igualmente aciduladas en toda la sección.
20. La mezcla en forma de polvo está compuesta de 50 partes en peso de bisulfato sódico, 25 partes en peso de sulfato amínico y 25 partes en peso de una mezcla técnica de naftalinsulfonización presente en forma de sal amónica, que esencialmente se compone de ácido β -naftalinsulfónico.
25. 30.



Después de evacuar el caldo formado se curte previamente con 4 % de un curtiente sintético cromoso en forma de polvo.

5. El curtiente previo se compone de 60 partes en peso de sulfato de cromo^(III) y 40 partes en peso de un producto de condensación, presente como sal sódica, de ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído en proporción molar de 1:0,65.

10. Después de un batanado de 2 - 3 horas de duración están las pieles en verde totalmente curtidas. Los cueros curtidos previamente se lavan durante 10 minutos a 30°C y a continuación se enjuagan durante 10 minutos.

15. Después de evacuar la flota de enjuague se sigue batanando con 10 % del curtiente previo en forma de polvo descrito a continuación. Después de un tratamiento de unas 4 horas de duración están las pieles igualmente curtidas. Como curtiente previo se emplea un producto de condensación presente como sal amónica, secado por pulverización, de 1 Mol de ácido β -naftalinsulfónico y 0,7 Mol de formaldehído, que mediante adición de ácido glutárico o ácido oxálico se ha ajustado a un índice ácido de 110.

20. Los cueros se terminan de curtir a continuación con 16 % de curtiente puro de extracto de quebracho, 6 % de curtiente puro de extracto de mimosa y 3 % de curtiente puro de extracto de castaño, todos ellos en forma de polvo. Convenientemente se agregan, para evitar los lugares de fricción con el curtiente, aún aprox. 0,5 % de un aceite de ricino sulfitado junto con 1 % de agua. Según la

25.

30. clase de la materia prima empleada estarán los cueros



terminados de curtir después de una duración total del curtido de 24 - 30 horas.

Los cueros se terminan entonces en la forma usual. Se obtienen cueros de pisos lisos que no muestran, o solo muy pocos, granos de batanado.

5.

Ejemplo 5

Un coupon de vaca de 8 mm de grosor, sin partir, encenizado en el taller de aguas en la forma usual para cueros de pisos, se divide en trozos de aprox. 8 x 30 cm.

10.

Los trozos se batanan durante la noche en el noque con 300 % de agua, 2 % de sulfato amónico, 1,5 % de metabisulfito sódico y 0,5 % de ácido fórmico al 85 %. Después de evacuar la flota (valor pH aprox. 6) se adoba una parte de los trozos de piel en verde totalmente desencalados, cuya sección se tiñe con el indicador azul bromotimol igualmente amarillo hasta verde amarillento, con 100 % de agua y 4,8 % de una naftalinsulfonización (índice ácido 370) técnico que contiene esencialmente ácido β -naftalinsulfónico.

15.

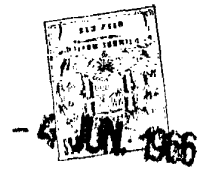
20.

La otra parte de los trozos de piel en verde comparables se adoba con 100 % de agua, 3,8 % de bisulfato sódico y 7 % de β -naftalinsulfonato sódico.

25.

Los trozos adobados se curten entonces individualmente sin flota en una batanadora, tal y como está descrita por E.Komarek y G.Mauthe en "Das Leder" 12, (1961), pág. 285 - 289, especialmente en pag. 287, con 2,25 % de un sulfato de cromo básico al 33 % (contenido en óxido de cromo 25 %), en forma de polvo, hasta que toda la sección de la piel en verde esté curtida. Después se enjuagan los cueros previamente curtidos con agua de 35°C y después se

30.



terminan de curtir, de nuevo individualmente, en la máquina de batanado sin flota con 30 % de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo.

5. Para comprobar la velocidad de la terminación del curtido se interrumpe el curtido en la máquina de batanado y el cuero se corta. Las piezas de piel en verde adobadas con la sal sódica del ácido naftalinsulfónico se terminan de curtir con más rapidez que las pruebas comparativas adobadas con ácido naftalinsulfónico. También al comparar la velocidad de terminación del curtido con las pieles en verde que solo se adobaron con ácido sulfúrico y sal común, muestran las pieles en verde adobadas con el naftalinsulfonato sódico y bisulfato sódico una terminación del curtido considerablemente más rápida.

15. Ejemplo 6

- Lados adecuados para la fabricación de carteras portadocumentos se ablandan y encenizan en la forma usual. Después de anjuagar brevemente se desencalan y adoban las pieles en verde en el noque con 200 % (indicación de porcentajes referidos al peso de las pieles en verde) de agua de 25 - 30°C, 1 % de sulfato amónico, 0,2 % de metabisulfato sódico y 0,5 % de un mordiente usual en el mercado. Las pieles en verde se enjuagan a continuación y se adoban con 100 % de agua, 1,2 % de ácido sulfúrico (66 °Bé), 3 % de β -naftalinasulfonato sódico, 3 % de sulfato sódico o sulfato potásico y 0,5 % de ácido fórmico, al 85 %. Después de una duración del tratamiento en el noque de 2 horas están las pieles en verde igualmente aciduladas y muestran en toda la sección un valor pH de aprox. 3,5.

30. En la flota de adobo se curte entonces previamente

327572

- 20 -



con 10 % de una mezcla en forma de polvo de 80 partes en peso de curtiente de sulfato de cromo básico al 33 % (Contenido en Cr_2O_3 25 %) y 20 partes en peso de una deslixiación sulfítica presente en forma de sal sódica,

5. desencalada y limpiada. Mediante adición de sulfito sódico y sosa se amortigua después de un periodo de tiempo de 30 minutos de manera que al final del curtido al cromo el caldo muestre un valor pH de 3,8.

Los cueros curtidos igualmente se enjuagan, se

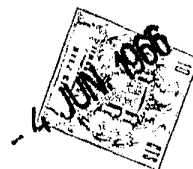
10. neutralizan y entonces se batanan, sin caldo, en el noque con 6 % de un curtiente previo en forma de polvo. El curtiente previo se compone de 50 partes en peso de un producto de condensación presente en forma de sal sódica, neutralizado, de una naftalinsulfonización que esencialmente

15. contiene ácido β -naftalinsulfónico, y formaldehído (Proporción Molar ácidos naftalinsulfónicos:formaldehído = = 1:0,65) y 50 partes en peso de un curtiente de intercambio sintético a base de un producto de condensación de ácido β -naftalinsulfónico y 4,4'-dihidroxidifenilsulfón.

20. Después de una duración del batanado en el noque de aprox. 2 horas se agregan 7 % de curtiente puro (referido al peso de las pieles en verde) de un extracto de que bracho sulfítico, en forma de polvo y 7 % de curtiente puro de un extracto de mimosa en forma de polvo. La terminación del curtido se ha realizado después de seguir batando durante aprox. 4 horas. Los cueros se tratan y estiran y terminan en la forma usual. Se obtienen cueros lisos que no muestran, o solo muy reducidamente granos de batanado.

Ejemplo 7

20. Se trabaja como indicado en el ejemplo 6 para la



preparación de cueros de portafolios.

5. En lugar del curtiente previo empleado en el ejemplo 6 se utilizan 10 % de una mezcla en forma de polvo de 60 partes en peso de un curtiente de sulfato de cromo básico al 33 % (Contenido en Cr_2O_3 25 %) y 40 partes en peso de β -naftalinsulfonato sódico.

10. Además, para la iniciación del curtido con los curtientes vegetales, en lugar del curtiente previo mencionado en el ejemplo 6, se emplea una mezcla de 25 partes en peso de un producto de condensación de ácido β -naftalinsulfónico y formaldehído (proporción molar 1:1) que está presente en forma de sal sódica y que ha sido secado por pulverización, 25 partes en peso de una desliviación sulfúrica descalcada, presente como sal sódica, y 50 partes en peso de un curtiente de intercambio sintético.

15. El curtiente de intercambio se obtiene mediante la reacción de 1 Mol de ácido fenolsulfónico con 1,2 Mol de úrea y 1,7 Mol de formaldehído y ulterior tratamiento del producto de reacción obtenido con 0,75 Mol de fenol y 0,56 Mol de formaldehído. El curtiente se neutraliza con amoníaco, se seca por pulverización y mediante adición de ácido glutárico se ajusta a un índice ácido de 120.

20. Se obtienen cueros lisos sin granos de batanado que tienen un tacto lleno y suave.

25. Ejemplo 8

30. Croupons de pieles en verde de vaca adecuados para hojas de cueros de pisos se preparan en el taller de aguas en la forma usual para cueros de pisos. Las pieles en verde se enjuagan y después de evacuar totalmente el caldo

327572 - 22 -



5. del enjuague se batana en el noque, sin adición de agua, con 5 % (referido al peso de las pieles en verde) de un medio en forma de polvo descrito a continuación y con 0,2% de metabisulfito sódico así como 1 % de ácido fórmico al 85 %.

El medio en forma de polvo empleado para la acidulación se compone de 40 partes en peso de bisulfato sódico, 40 partes en peso de sulfato amónico y 20 partes en peso de ácido glutárico.

10. Después de un tratamiento de 3-4 horas de duración están las pieles en verde igualmente aciduladas y muestran en sección un valor pH de 3,2-3,5.

15. El caldo formado se deja en el noque y se agregan 4 % de un curtiente previo cromoso en forma de polvo. No se agrega nada de agua.

20. El curtiente previo cromoso se obtiene de 450 partes en peso de un producto de condensación que se obtiene según la patente alemana 1 053 517 mediante mezclado con 300 partes en peso de sulfato de cromo y 300 partes en peso de agua caliente y ulterior secado por pulverización.

Tan pronto como las pieles en verde están curtidas se evacua la flota de curtido previo y el cuero se enjuaga brevemente. La flota de enjuague se vuelve a evacuar totalmente.

25. A continuación se efectúa, sin caldo, el ulterior tratamiento con 8 % de un curtiente previo en forma de polvo. El curtiente previo se compone de 40 partes en peso de un producto de condensación de ácido β -naftalín sulfónico-formaldehído (Proporción Molar 1:0,65), presente como sal amónica, 40 partes en peso de un curtiente

30.



de intercambio sintético, 10 partes en peso de ácido glutárico y 10 partes en peso de sulfato amónico. El curtiende de intercambio se obtiene según el ejemplo 3 de la patente alemana 870 268 mediante reacción de ácido naftalinsulfónico con pirocatequina y formaldehído.

5.

Después de una duración del tratamiento de 4 horas se agregan ulteriormente 16 % de curtiende puro de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo y 12 % de curtiende puro de un extracto de mimosa en forma de polvo.

10.

Según la clase de la materia prima empleada se terminan de curtir los cueros después de una duración total del curtido de 24-28 horas. La terminación se efectúa en la forma usual. Se obtienen cueros de pisos lisos.

Ejemplo 9

15.

Coupons de pieles en verde adecuados para la obtención de cueros de hoja de piso se reblandecen y encenizan en la forma usual. Las pieles en verde se batanan en el noque con aprox. 200 % (porcentajes referidos al peso de las pieles en verde) de agua de 28-30°C y 0,2 %

20.

de ácido clorhídrico durante 10 minutos. Después se agregan 1,5 % de cloruro amónico y 1 % de metabisulfito sódico. Después de batanar durante 1,5 - 2 horas se han acidulado las pieles en verde igualmente en toda la sección. En caso necesario se agregan aún 0,2 - 0,3 % de

25.

ácido clorhídrico ó ácido fórmico. Las pieles en verde deberán mostrar en sección un valor pH de aprox. 5,5-6.

La flota se evacúa y después de enjuagar se agregan 100 % de agua, 1,2 % de ácido sulfúrico, 3 % de β -naftalinsulfonato amónico y 3 % de cloruro potásico. Se sigue batanando durante 2 horas y después se agregan 4 %

30.

327572

- 24 -

-4 JUN 1950



de un curtiente previo cromoso en forma de polvo.

5. El curtiente previo se compone de partes en peso iguales de un curtiente de sulfato de cobre básico al 33 % (Contenido en Cr_2O_3 25 %) y un producto de condensación presente como sal sódica, secado por pulverización, de 1 Mol de ácido fenolsulfónico con 1 Mol de úrea y 1,55 Mol de formaldehído.

Después de un tratamiento de 3 horas de duración están las pieles en verde igualmente curtidas.

10. Los cueros curtidos previamente se lavan durante 10 minutos a 30°C y a continuación se enjuagan 10 minutos con agua de 30°C . Después de evacuar la flota de enjuague se sigue batanando con 10 % del curtiente previo en forma de polvo descrito a continuación. Como curtiente
15. te previo se emplea un producto de condensación neutro, presente como sal sódica, secado por pulverización, de 1 Mol de ácido β -naftalinsulfónico, 0,5 Mol de o-cloro fenol y 0,85 Mol de formaldehído que mediante adición y mezcla de ácido glutárico, se ajustó a un índice ácido
20. de 110. Formas de obtención de tales curtientes figuran en la patente alemana 927 331.

- Después de un batanado de 4 horas se agregan ulteriormente, sin adición de caldo, 26 % de curtiente puro de un extracto de quebracho sulfitado en forma de polvo.
25. La terminación del curtido ha terminado después de un batanado de 24 - 30 horas de duración. Los cueros se terminan en la forma usual. Se obtienen cueros para suelas estables.

NOTA

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento

327572

- 25 -



- 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
5. hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 5 de junio de 1965, nº F 46.273 IVc/28a; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de referido invento y por lo que se Solicita Patente de In-
10. vención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO RAPIDO DE CUEROS SEMIPESADOS Y PESADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1a.- "Procedimiento para el curtido rápido de cueros semipesados y pesados", mediante desencalado y en caso dado adobado, curtido previo con 1) curtientes de cromo ó 2) con curtiente de complejos de cromo ó 3) con mezclas de curtientes de cromo y a) curtientes sintéticos y/o
15. b) ácidos naftalinsulfónicos y/o c) productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos y formaldehido y/o
20. deslixiviación sulfítica y terminación del curtido con curtientes vegetales y en caso dado sintéticos, caracterizado porque las pieles en verde, en caso dado desencaladas y mordentadas en la forma usual, se acidulan con ácidos minerales o con sales de reacción ácido mineral en solución acuosa y sales de los ácidos naftalinsulfónicos,
25. en caso dado en presencia de sales neutras inorgánicas solubles en agua y de ácidos carboxílicos empleándose aquí los ácidos en una cantidad de manera que las pieles
30. en verde en toda la sección tengan, al final del trata-

327572 - 26 -



5. miento, un pH inferior a aprox. 6,5, preferentemente 3,0 - 3,6 y porque las pieles en verde aciduladas se curtan previamente con los curtientes de cromo 1) hasta 3) y se terminan de curtir con curtientes vegetales y/o sintéticos.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las pieles en verde alcalinas se acidulan con ácidos minerales y sales de los ácidos naftalinsulfónicos empleándose como sales de los ácidos naftalinsulfónicos sus sales amónicas o sus sales de metal alcalino y, en el caso de emplearse sales alcalinas de los ácidos naftalinsulfónicos, estando además presentes sales amónicas y pudiéndose emplear simultáneamente ácidos carboxílicos y/o sales del ácido sulfuroso y/o ulteriores sales neutras inorgánicas solubles en agua.

15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las pieles en verde se acidulan con mezclas de ácidos minerales, sales de los ácidos naftalinsulfónicos, sin caldo, empleándose como sales de los ácidos naftalinsulfónicos sus sales amónicas o sus sales alcalinas y, en el caso de emplearse sales alcalinas de los ácidos naftalinsulfónicos, estando además presentes sales amónicas y pudiéndose emplear simultáneamente sales del ácido sulfuroso y/o ácidos carboxílicos y/o ulteriores sales neutras inorgánicas solubles en agua.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque para acidular se emplea una mezcla, en forma de polvo, de sales de metal alcalino o sales amónicas de ácidos naftalinsulfónicos junto con bisulfato sódico o potásico y, en caso necesario, otras sales amónicas.

327572

- 27 -



cas, ventajosamente en presencia de sales del ácido sulfuroso y/o de ácidos carboxílicos alifáticos.

5. 5a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el curtido previo y la terminación del curtido se efectúa sin caldo.

6a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la acidulación de las pieles en verde, el curtido previo y la terminación del curtido se efectúa en un solo proceso de trabajo.

10. 7a.- "Procedimiento para el curtido rápido de cueros semipesados y pesados", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid 4 JUN 1933

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEDO Y MODET
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO