

333070

-4 NOV



MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
JOH. A. BENCKISER GmbH., Chemische Fabrik,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LUDWIGSHAFEN/RHEIN, Frankenthaler Str. 3,
ALEMANIA; por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICA-
CION DE CUEROS AL CROMO HACIENDO USO DE
FOSFATOS CONDENSADOS".

-----ooo000ooo-----

Es conocida la práctica de emplear polifosfatos alcali-
nos, o sea fosfatos condensados de constitución en forma de ca-
dena, para la fabricación de cueros al cromo, con el fin de me-
jorar la calidad y aumentar la admisión de cromo (K.Linder,
5 "Das Leder", 1, pág. 203 y 233 (1950); C.Riess, "Das Leder",
5, pág. 211 (1954)). Se obtienen de esta manera cueros de granea-
do más fino y resistente y de un aspecto uniforme.

Los polifosfatos se emplean bien en el piquelado, o bien
después de éste antes del curtido al cromo, pero rara vez durante



- 4 NOV -

el propio curtido al cromo.

Con la utilización de polifosfatos, tal como se emplean corrientemente en el mercado, se producen con frecuencia precipitaciones verdes de fosfatos básicos de cromo, los cuales se depositan en la superficie del cuero y confieren a la misma un fuerte color verde no deseable que a veces aparece también en forma de manchas. En ocasiones se llega así incluso a precipitaciones sólidas verdes, lo que significa tanto pérdidas en fosfato como en cromo.

10 El fuerte color verde de estos cueros es molesto, sobre todo para la preparación de cueros blancos, pero también da lugar a la aparición de manchas y sombreados en los cueros teñidos con colores de anilina.

15 Las precipitaciones y turbideces se producen especialmente en caldos al cromo envejecidos y en altas basicidades, lo cual dificulta considerablemente la basificación de estos caldos al cromo, y se ven muy favorecidas por la presencia de cloruro sódico que por el piquelado va a parar a la curtición. Por esta razón suele evitarse de ordinario emplear polifosfatos y sales de cromo al mismo tiempo en un baño. Cuando en la práctica se empleaban polifosfatos con miras a mejorar las propiedades de los 20 cueros al cromo, se solía utilizarlos sistemáticamente en baños separados.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los inconvenientes antes apuntados se eliminan si en el piquelado, después 25



- 4 NOV

de éste y/o en el curtido al cromo propiamente dicho se emplean auténticos metafosfatos. Estos son perfectamente compatibles con los caldos básicos al cromo y, al contrario que los polifosfatos, no dan lugar a precipitaciones ni turbideces, lo cual permite utilizarlos también añadiéndolos directamente al caldo al cromo.

Por auténticos metafosfatos hay que entender los fosfatos condensados que tienen estructura cíclica, tal como el trimetafosfato y el tetrametafosfato, que por ejemplo corresponden exactamente a la fórmula $(\text{NaPO}_3)_3$ y $(\text{NaPO}_3)_4$ respectivamente. Así, por ejemplo, se obtiene trimetafosfato sódico recociendo una masa fundida de sal de Graham a unos 300 a 600°C. Este último suele recibir todavía en el comercio y en la bibliografía antigua la denominación de "metafosfato" o "hexametafosfato" aunque como se ha podido comprobar claramente en el interin, esta denominación no responde en modo alguno a la composición química, dado que en esta sustancia se trata de un polifosfato en forma de cadena de la fórmula general $(\text{NaPO}_3)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, tal como han revelado las investigaciones de Thilo y colaboradores (Angew.Chem. 63, 508 (1951)).

Al contrario que los polifosfatos en forma de cadena, los auténticos metafosfatos apenas tienen capacidad de combinación para la cal, y tampoco están en condiciones de formar con metales polivalentes, tales como hierro, manganeso, etc., compuestos complejos solubles. Por consiguiente los auténticos metafosfatos carecen de todas aquellas propiedades que constituyen



la base de la utilidad práctica de los polifosfatos, por lo cual no se había dado hasta ahora la posibilidad de efectuar un empleo técnico de tales combinaciones. Fue sorprendente, por lo tanto, comprobar que también el trimetafosfato y tetrametafosfato tenían, análogamente a los polifosfatos, gran afinidad frente a los compuestos de cromo III y eran combinados asimismo por el cuero al cromo en forma casi cuantitativa. Los fosfatos cíclicos actúan ahí, exactamente igual que los polifosfatos, sobre el cuero por repleción y consolidando el graneado, sin adolecer en cambio de los inconvenientes de estos últimos.

A base de los ejemplos siguientes se demuestra la superioridad del presente procedimiento frente a los métodos conocidos hasta ahora.

EJEMPLO 1:

15 Ensayos comparativos:

a) Si una solución de sulfato crómico de 50 % de basicidad según Schorlemmer se mezcla con distintos fosfatos condensados, todos los polifosfatos en forma de cadena originan fuertes precipitaciones, en tanto que la solución con trimetafosfato sódico permanece clara incluso después de reposar durante la noche. En todos los ensayos era igual el valor pH de las soluciones, y ascendía a unos 3,5.

Por lo tanto, haciendo uso de auténticos metafosfatos en lugar de polifosfatos durante el curtido al cromo se puede



evitar la intensa coloración verde y la formación de manchas así como las precipitaciones de cromo.

b) En otro ensayo se piquelaron durante la noche como de costumbre trozos de piel de becerro con

- 5 10 % de cloruro sódico
- 100 % de agua y
- 1 % de ácido sulfúrico

10 luego se movieron sin cesar los trozos con 2 % de fosfato condensado en 80 % de agua durante media hora y, a continuación, en el mismo baño se curtieron con una solución básica de sulfato crómico al 50 % (equivalente a 2,5 % de óxido de cromo de acuerdo con el peso de piel).

 Como fosfatos condensados se emplearon:

- 15 polifosfato sódico con una longitud media de cadena de unos 20,
- tripolifosfato sódico,
- trimetafosfato sódico,
- cuyas soluciones habían sido graduadas previamente en pH 4.

20 Esta graduación en el mismo valor pH es necesaria porque el tripolifosfato es relativamente muy alcalino, y por lo mismo puede dar ya lugar a una precipitación de compuestos crómicos básicos.

 Haciendo uso de polifosfato sódico con una longitud media de cadena de 20 aproximadamente, aparecieron en el caldo al



como precipitaciones verde oscuras que se depositaron sobre el cuero y en las paredes del recipiente. Empleando tripolifosfato sódico se enturbió asimismo en gran modo el caldo al cromo.

5 Utilizando trimetafosfato el caldo al cromo permanece totalmente claro.

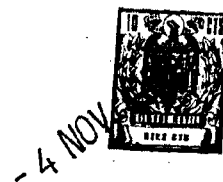
c) El uso de auténticos metafosfatos en lugar de polifosfatos ofrece sin inconveniente alguno la posibilidad de emplear juntamente el fosfato y la sal crómica básica.

10 Unos trozos de piel de becerro se piquelaron igual que en el punto b) y se curtieron en el baño recién preparado añadiendo de paso 2 % de cloruro sódico con una solución básica de sulfato crómico al 33 %, correspondiente a 3% de óxido de cromo, referido al peso de piel, a la que se había agregado 2 % de fosfato sódico condensado: Después de transcurrir 3 horas se basificó lentamente
15 con 1 % de sosa. Los fosfatos condensados se habían graduado antes en pH 4.

Empleando un polifosfato sódico con una longitud media de cadena de 20 aproximadamente aparecieron al momento en el caldo precipitaciones verdes. Utilizando tripolifosfato sódico, el caldo
20 curtiente se enturbió al efectuar la basificación.

Al emplear trimetafosfato sódico el caldo curtiente permaneció claro hasta el final.

En forma correspondiente se habían teñido de verde fuerte



los cueros tratados con adición de polifosfatos sódicos, mientras que el cuero tratado por adición de trimetafosfato sódico no tenía más que una tonalidad débilmente verdosa.

EJEMPLO 2:

- 5 1. Pielés de becerro se piquelan durante la noche al 100 % de agua,
con 2 % de trimetafosfato sódico
8 % de cloruro sódico y
1 % de ácido sulfúrico,
y al día siguiente se curten con 2,5% de óxido de cromo en forma
10 de un sulfato crómico básico.

Se obtiene así un cuero compacto y de grano resistente de color verde claro uniforme.

EJEMPLO 3:

- 15 Después de desencalar y de tratar con mordiente, unas
pieles de buey se piquelan durante la noche con
10 % de cloruro sódico en 100 % de agua y
1 % de ácido sulfúrico,
luego se mueven durante 30 minutos en un baño recién preparado
que contiene
20 2 % de tetrametafosfato sódico, y en el mismo baño se cur-
ten con 2,5 % de óxido de cromo en forma de una solución básica
de sulfato crómico.

Se obtienen así, cueros compactos de granulado resistente



que son aptos de por sí para una preparación puramente por anilinas.

EJEMPLO 4:

Unas pieles de buey se curten después del piquelado normal en un baño recién preparado, al que se añade 1 a 2 % de cloruro sódico, con un caldo básico al cromo, 2,5 % de óxido de cromo, referido al peso de piel, al que se ha añadido 2,0 % de trimetafosfato sódico.

En este caso se obtienen también cueros compactos de granulado resistente, los cuales son muy apropiados para una preparación puramente con anilinas.

Con miras a una ejecución ventajosa del procedimiento sugerido por el invento se emplean de preferencia los metafosfatos alcalinos, en particular trimetafosfato sódico, utilizándose el metafosfato en cantidades de 0,5 a 5 %, preferentemente del 1 al 2 %, referido al peso de piel.

----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.-Procedimiento de fabricación de cueros al cromo haciendo uso de fosfatos condensados, caracterizado porque en el piquelado, después de éste y/o en el curtido al cromo propiamente dicho se emplean auténticos metafosfatos.



2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque como metafosfato se emplea trimetafosfato sódico.

5 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque los metafosfatos se emplean en cantidades de 0,5 a 5 %, de preferencia del 1 al 2 %, referido al peso de piel.

4.- PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CUEROS AL CROMO HACIENDO USO DE FOSFATOS CONDENSADOS.

10 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 4 NOV 1966

CARLOS FERRAZ CORDERAS