

404642



| |
|------------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I. P. C. |
| CLASE _____ |
| SUBCLASE _____ |

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Le A 13 801-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de obtención de composiciones pulveru-
lentas para el curtido de pellejos y cueros.

=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana., residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La Cl.: 6146

La presente invención se relaciona con un
procedimiento para preparar composiciones curtientes
para pellejos animales y cueros.

5. En el curtido al cromo, ya se han empleado ra-
finas cloradas en forma de emulsiones acuosas. Sin



embargo, en estos procedimientos conocidos, se prepara primeramente la emulsión acuosa de los hidrocarburos clorados y se añade al baño de curtido por separado del material curtiente, antes o durante el curtido al cromo.

5. Además del hecho de que estos procedimientos son complejos, exhiben por otra parte la desventaja de que, debido a las diferencias en los lotes de las emulsiones de parafinas cloradas, causadas por factores de temperatura y tiempo durante la preparación de las emulsiones y en especial durante la combinación de las emulsiones, se presentaban variaciones en la calidad de los lotes de curtido individuales.

10. Por consiguiente, constituye un objeto de esta invención proporcionar emulsiones curtientes que producen unos resultados de curtido uniformes.

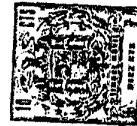
15. Otro objeto de la invención consiste en proporcionar una composición que puede formarse fácilmente en una emulsión curtiente que proporciona unos cueros caracterizados por una suavidad y lisura.

20. Estos y otros objetos y ventajas se consiguen de acuerdo con la presente invención, proporcionando una mezcla pulverulenta para el curtido de pellejos animales y cueros, comprendiendo la mezcla (a) un agente de curtido al cromo; (b) un producto de cloración de hidrocarburos parafínicos de 8-24 átomos de carbono aproximadamente y con un contenido en cloro de 20-50 % en peso, aproximadamente; y (c) un aducto de aproximadamente 20 a 70 moles de óxido de etileno con un alquilfenol, aralquilfenol o alcohol graso.

25. La mezcla comprende preferiblemente (a) 100 par-

404642

- 3 -



- tes en peso del agente de curtido al cromo; (b) 5-25 partes en peso, opcionalmente 10-20 partes en peso del citado producto de cloración; y (c) 1-15 partes en peso, opcionalmente 2-5 partes en peso de dicho aducto.
5. El procedimiento de la invención para producir la mezcla curtiende, comprende mezclar el producto de cloración y el aducto para formar una mezcla intermedia y mezclar entonces el agente de curtido al cromo con dicha mezcla intermedia.
10. Los agentes de curtido al cromo empleados en las mezclas obtenidas por el procedimiento de la invención, son especialmente sulfatos crómicos básicos, sales crómicas básicas enmascaradas y mezclas de estas sales con sustancias aceptoras de ácidos, tales como bicarbonato sódico, carbonato sódico, dolomita, carbonato cálcico o sulfito sódico.
15. Como componente (c) de las mezclas obtenidas según la invención, pueden mencionarse especialmente los aductos de aproximadamente 20 a 70 moles de óxido de
20. etileno a alquilfenoles superiores (C_7-C_{16}), tales como nonilfenol, dodecilfenol y hexadecilfenol, a aralquilfenoles, tales como fenol, alquil- C_1-C_4 -fenoles, o- y p-hidroxidifenilo sustituido por radicales bencilo, metilbencilo, dimetilbencilo, α -metilbencilo o β -feniletilo,
25. por ejemplo, di-bencilfenol o el producto de reacción de o-hidroxidifenilo con 1-3 moles de estireno o alcoholes grasos superiores ($C_{10}-C_{22}$), tales como alcohol laurílico, alcohol estearílico y alcohol oleílico. En los aductos, puede reemplazarse un pequeño porcentaje del óxido
30. de etileno, por ejemplo hasta un 5 % en peso aproximada-



mente, por óxido de propileno. En las mezclas de curtido de la invención, estos aductos funcionan como emulsionantes no iónicos.

5. En algunos casos, ha resultado ser ventajoso el empleo de auxiliares aniónicos (emulsionantes), tales como ácidos parafinsulfónicos, especialmente ácidos al quilbencenosulfónicos, por ejemplo, ácido dodecibencenosulfónico, o sus sales, además de los emulsionantes no iónicos en las mezclas según la invención. La relación de las cantidades de auxiliares aniónicos a las cantidades de emulsionantes no iónicos, es convenientemente de 1:1-10.

15. El empleo de las mezclas curtientes obtenidas según la invención, proporciona un procedimiento simplificado y se traduce en unos baños curtientes de calidad constante. Los cueros al cromo obtenibles por medio de las mezclas curtientes obtenidas según la invención, se distinguen por sus sobresalientes propiedades, especialmente por un tacto muy suave, excelente lisura y superiores características de grano. En adición, los cueros al cromo obtenidos de este modo proporcionan una igualación particularmente buena durante el ulterior teñido con anilina. Además del curtido, se obtiene un engrasamiento uniforme sobre la sección transversal total del cuero y una distribución óptima de la grasa natural de los pellejos a curtir.

25. Era sorprendente el hecho de que a partir de materias curtientes al cromo y de parafinas cloradas, pueden prepararse mezclas pulverulentas que, por simple adición en forma no disuelta al baño de curtir, dan emulsio

30.

404642

- 5 -



- nes curtientes estables, en vista de que debía suponerse que, a causa de las concentraciones de electrólito extremadamente elevadas que se presentan en la dispersión de estas mezclas en agua, no iban a formarse emulsiones estables, sino que el elevado contenido de sal conduciría a una inmediata separación de las parafinas cloradas. Solo gracias al empleo concomitante de los emulsivos especiales altamente etoxilados, se obtienen mezclas que, no obstante el elevado contenido de electrólito, dan emulsiones estables.
- 5.
- 10.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

- Se mezclan 100 partes de sulfato crómico pulverulento (contenido en $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 26\%$; contenido en $\text{SO}_3 = 27\%$; contenido en $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 23\%$ con 20 partes de bicarbonato de sodio. Esta mezcla se trata subsiguientemente con una mezcla consistente en 15 partes de parafina n-clorada (parafina de 10 a 18 átomos de carbono; contenido en cloro = 35 %) y 3 partes de un aducto de 30 moles de óxido de etileno a 1 mol de nonilfenol, cuya mezcla fué preparada agitando el éter nonilfenolpoliglicólico, calentado a 60°C , en la parafina clorada.
- 15.
- 20.

- La mezcla obtenida se presta excelentemente bien para la producción de cuero suave de vaca (capellada granada, cuero tipo terciopelo, cuero tipo nubuk).
- 25.

- 100 partes de pellejos depilados de vaca son encurtidos con sal común y ácido sulfúrico de la manera usual en la cuba de curtir. En el baño de curtido se introducen 12 partes de la mezcla curtiente precedentemen-
- 30.



te descrita. El tiempo de tratamiento en la cuba de curtir es de 8 horas, la temperatura inicial es de 20°C, la temperatura final de 40°C. Subsiguientemente, en forma usual, los cueros son neutralizados, teñidos y engrasados, reduciéndose la cantidad de grasa en un 30 %. Los cueros acabados son muy blandos y de un tacto suave y pueden ser teñidos muy uniformemente con colorantes de anilina.

5.

10.

Cueros de vaca de igual calidad fueron obtenidos también si, en lugar de la mezcla curtiente indicada, se aplica igual cantidad de una de las mezclas curtientes A y B que se describen a continuación.

Mezcla curtiente A

15.

20.

25.

Se mezclan 100 partes de sulfato crómico pulverulento (contenido en $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 26 \%$; contenido en $\text{SO}_3 = 27\%$; contenido en $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 23 \%$) con 8 partes de dolomita molida y 14 partes de bicarbonato sódico. A esta mezcla se agrega subsiguientemente una mezcla consistente en 17 partes de parafina n-clorada (parafina de 10 a 18 átomos de carbono; contenido en cloro = 45 %), 4 partes de un aducto de 50 moles de óxido de etileno a 1 mol de dodecifenol y 2 partes de ácido dodecilbencenosulfónico, que fué preparada por agitación del éter dodecilfenolpoliglicólico, calentado a 60°C, y del ácido dodecilbencenosulfónico en la parafina clorada.

Mezcla curtiente B

30.

Se mezclan 100 partes de un sulfato crómico conteniendo grupos formato (contenido en $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 28 \%$; contenido en $\text{SO}_3 = 13 \%$; contenido en ácido fórmico = 10 %; contenido en $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 30 \%$), con una mezcla consistente

404642

- 7 -



5. en 15 partes de parafina n-clorada (parafina con 10 a 18 átomos de carbono; contenido en cloro = 38 %) y 3 partes de un aducto de 50 moles de óxido de etileno a alcohol oleílico, cuya última mezcla fué preparada por agitación en alcohol oleílico-éter-poliglicólico, calentado a 60°C, en la parafina clorada.

Ejemplo 2

10. Se mezclan 100 partes de sulfato crómico pulverulento (contenido en Cr_2O_3 = 26 %; contenido en SO_3 = 27%; contenido en Na_2SO_4 = 23 %), con una mezcla consistente en 14 partes de parafina n-clorada (parafina con 10 a 20 átomos de carbono; contenido en cloro = 42 %) y 6 partes de un aducto de 40 moles de óxido de etileno a 1 mol de di-(feniletíl)-fenol, cuya última mezcla fué preparada por agitación del éter di-(feniletíl)-fenol-poliglicólico calentado a 60°C, en la parafina clorada.

15. La mezcla obtenida se presta excelentemente bien para la producción de cuero de vaca recurtido (nappa).

20. Se curten 100 partes de pellejos depilados de vaca, en la forma usual, con sal común y ácido sulfúrico, en la cuba de curtir. En el baño de curtir se introducen, a 20°C, 10 partes de la mezcla curtiembre. Al cabo de 30 minutos de tratamiento en la cuba de curtir, se agregan en forma continuada, dentro de 30 minutos, 1,5 partes de
25. carbonato sódico (disueltas en agua 1 : 10). El tiempo total de tratamiento en la cuba de curtir es de 8 horas y la temperatura final es de 35°C. Subsiguientemente, en la forma usual, los cueros son neutralizados, teñidos y engrasados, reduciéndose el contenido en grasa en un 25%.
30. Los cueros acabados son muy blandos y muestran un teñido



con anilina muy igualada.

Ejemplo 3

Se mezclan 100 partes de sulfato crómico pulveru-
lento (contenido en $\text{CrO}_3 = 26 \%$; contenido en $\text{SO}_3 = 27\%$;
5. contenido en $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 23 \%$) con 15 partes de sulfito de
sodio. Esta mezcla se trata subsiguientemente con una
mezcla consistente en 12 partes de parafina n-clorada
(parafina con 10 a 18 átomos de carbono; contenido en
cloro = 22 %) y 4 partes de un aducto de 20 moles de óxi-
do de etileno a 1 mol de dodecilfenol), cuya última mez-
10. cla fué preparada por agitación del éter dodecilfenolpo-
liliglicólico, calentado a 60°C , en la parafina clorada.

La mezcla obtenida se presta excelentemente bien
para la producción de cuero de ternera adobado tipo terciopelo.
15.

Se recurten 100 partes de pellejos de ternera, cur-
tidos al cromo, e igualados en espesor, en la forma usual,
en 100 partes de agua, con 6 partes de la mezcla curtien-
te precedentemente descrita, durante una hora, a 40°C , en
20. la cuba de curtir. Con o sin secado intermedio antes del
teñido, los cueros son elaborados ulteriormente de la ma-
nera usual para cuero tipo terciopelo. Los cueros obte-
nidos se distinguen por un color muy uniforme y por un
brillo a modo de terciopelo.

25.

Ejemplo 4

Se mezclan 100 partes de sulfato crómico pulve-
rulento (contenido en $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 26 \%$; contenido en $\text{SO}_3 =$
27 %; contenido en $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 23 \%$) con 15 partes de car-
bonato de sodio y 20 partes de formato de sodio. Subs-
30. guientemente, esta mezcla se trata con una mezcla consis-

404642

- 9 -



5. tente en 16 partes de parafina clorada (parafina con 10 a 18 átomos de carbono; contenido en cloro = 40 %) y 4 partes de un aducto de 60 moles de óxido de etileno a 1 mol de di-(feniletíl)-fenol, cuya última mezcla fué preparada por agitación del éter di-(feniletíl)-fenolpoliglicólico, calentado a 60°C, en la parafina clorada.

La mezcla obtenida se presta excelentemente bien para el recurtimiento de cuero de vaca tipo nappa.

10. Se recurten 100 partes de cueros de vaca curtidos al cromo e igualados en espesor, de la manera usual, en 100 partes de agua, con 8 partes de la mezcla precedentemente descrita durante una hora a 40°C, en la cuba de curtir. Los cueros son elaborados ulteriormente de la manera usual para cuero de vaca recurtido tipo nappa. Los
15. cueros obtenidos son muy blandos y de tacto suave y son teñidos con colorantes de anilina muy uniformemente.

- N O T A -

20. 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 8 de
25. julio de 1971, bajo el número P 21 34 070.5, acogiéndose por lo 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 Pa-
30. tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI-
MIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES PULVERULENTAS PARA



EL CURTIDO DE PELLEJOS Y CUEROS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento de obtención de composiciones pulverulentas para el curtido de pellejos y cueros, caracterizado porque comprende mezclar (a) un agente curtiente al cromo; (b) un producto de cloración de hidrocarburos parafínicos con 8 a 24 átomos de carbono, cuyo contenido en cloro asciende a un 20 % hasta un 50 % en peso; y (c) un aducto de 20 a 70 moles de óxido de etileno a un miembro del grupo consistente en un alquilfenol, un aralquilfenol y un alcohol graso; mezclándose los componentes (a), (b) y (c) en una proporción en peso de 100 : 5-25 : 1-15.
- 5.
- 10.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes (a), (b) y (c) se mezclan en una proporción en peso de 100 : 10-20 : 2-5.
- 15.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se reemplaza hasta un 5 % en peso de óxido de etileno por óxido de propileno.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla también un emulsionante aniónico, en una relación en peso de 1 a 1 hasta 1 a 10, basado en dicho aducto.

bes

404642 - 11 -



5ª.- Procedimiento de obtención de composiciones pulverulentas para el curtido de pellejos y cueros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

De

Madrid, - 7 AGO. 1972

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MORENO
p. p. Firmados L. Gesta Ferrández