

407964

21



P.- 52.412

OLP. 1264

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de N L INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

establecida en 111 Broadway, Nueva York, N.Y. 10006,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CURTIR UNA PIEL DE ANIMAL"
(Clase Internacional C14c)

ANULADO

**PROHIBIDA: LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES**

15 JUN. 1976

14.11.72

- 1 -

**POOR
QUALITY**



La presente invención se refiere a la curtiembre con sales de zirconio solubles y está relacionado en particular con la aceleración de procesos de curtiembre en que se emplea como agente curtiembre, sulfato de zirconio y sodio silicatado.

Se ha sabido desde hace muchos años que pueden emplearse sales de zirconio para curtir pieles y cueros de animales. El cuero que resulta es deseable debido a su color muy ligero, sustancialmente blanco, lo cual es de importancia como tal y también permite teñir o colorear el cuero de tonalidades pastel limpias. Además, el cuero curtido con sales de zirconio no continúa incandescente cuando después de ignición se extingue la llama. A este respecto es diferente del cuero curtido al cromo y es superior a éste. Aun cuando se han sugerido y se han utilizado para la curtiembre diversas sales de zirconio, se emplea extensamente sulfato de zirconio y sodio silicatado, debido a su costo relativamente bajo en comparación con otros agentes curtiembre de zirconio. La preparación de un sulfato de zirconio y sodio silicatado se describe en la Patente de los EE.UU. de Horrigan Nº 3.096.143, concedida el 2 de Julio de 1963.

En el uso de sulfato de zirconio y sodio silicatado se ha encontrado que el proceso de curtiembre a menudo requiere un periodo de tiempo excesivo para llegar

10



a estar completo, en particular con pieles gruesas y con
pieles procedentes de animales viejos. Esto ha sido acep-
tado como necesario por los curtidores, pero el tiempo
de curtición prolongado requerido, ha dado como resulta-
do la restricción del empleo de la curtición con zirco-
nio debido al costo adicional implicado. La observación
y el estudio de las operaciones de curtición con zirco-
nio han puesto de manifiesto que la penetración en la
piel por el zirconio cuando se usa sulfato de zirconio y
sodio silicatado tiene lugar inicialmente a una velocidad
moderada pero que gradualmente va más despacio de modo
que después de unas tres a cuatro horas la penetración ul-
terior es sumamente lenta, con el resultado de que pueden
necesitarse varios días para curtir completamente una piel
gruesa. Se han encontrado pruebas que confirman la creen-
cia de que el hecho de que el proceso de curtición vaya
más despacio proviene de una considerable unión a la cadu-
na mediante átomos de oxígeno y condensación de especies
de zirconio en el baño curtiente de zirconio, resultando
moléculas grandes que no penetran por la piel.

Con vistas a hacer disminuir en gran manera el
tiempo requerido para curtir a fondo (incluso pieles grue-
sas) cuando se utiliza como agente curtiente sulfato de
zirconio y sodio silicatado, se proporciona, según la in-
vención, un procedimiento para curtir una piel animal,



que comprende tratar tal piel con un baño curtiente acuoso que contiene sulfato de zirconio y sodio silicatado, caracterizado porque la piel se trata dentro de dicho baño mientras se mantiene el pH del mismo entre 1,0 y 2,5, porque dicho baño contiene sulfato de zirconio y sodio silicatado suficiente para proporcionar al menos 2% de ZrO_2 soluble en el mismo, porque contiene sulfato soluble suficiente para proporcionar, en solución, al menos cuatro iones sulfato por átomo de zirconio en dicho baño, además de los iones sulfato requeridos para la formación de sulfatos escasamente solubles de otros elementos catiónicos presentes en dicha piel y/o en dicho baño, y porque dicho baño se neutraliza después a un pH comprendido entre 3,0 y 6,2 aproximadamente.

Según se ha indicado, el baño curtiente contiene, por átomo de zirconio, al menos cuatro iones sulfato utilizables, a saber, iones seleccionados del grupo de iones que constan de SO_4^{--} y HSO_4^- . Como es bien sabido, el HSO_4^- se ioniza adicionalmente a H^+ y SO_4^{--} . Los iones sulfato (se pretende que esta expresión incluya tanto SO_4^{--} como HSO_4^-) pueden proporcionarse a partir de un cierto número de orígenes; pero, dado que el pH del baño curtiente se mantiene, como se ha indicado, en el intervalo comprendido entre 1,0 y 2,5 aproximadamente, habitualmente lo más conveniente es proporcionar



2

los iones sulfato añadiendo bisulfato sódico (NaHSO_4) al baño. Esta adición puede hacerse sustancialmente simultánea con la adición del sulfato de zirconio y sodio silicatado; o, alternativamente, el baño puede formarse añadiendo sulfato de zirconio y sodio silicatado a una solución de bisulfato. Sin embargo, en cualquier caso, la adición de bisulfato al baño no debe retardarse una vez que se ha preparado la solución de sulfato de zirconio y sodio silicatado. Mediante la expresión "iones sulfato utilizables", como se ha usado anteriormente, se significan iones sulfato adicionales al sulfato requerido para reaccionar con los cationes presentes en las pieles o en el baño, que forman sulfatos escasamente solubles.

Los métodos de tratamiento preliminar de pieles, por ejemplo, impregnación, depilación, tratamiento con baño de cal, maceración, y piquelado, pueden ser convencionales. Por otra parte, la curtición con zirconio es bastante tolerante en lo que respecta al tratamiento anterior de las pieles; y en muchos casos puede utilizarse si se desea un tratamiento preliminar modificado. A continuación de la curtición y de la neutralización del cuero húmedo a dicho pH comprendido entre 3,0 y 6,2 aproximadamente, de preferencia de 3,5 a 6,0 aproximadamente, el cuero puede impregnarse con grasa y secarse conforme



a procedimientos bien conocidos.

Los ejemplos siguientes ilustran los beneficios de la presente invención para la curtición con sulfato de zirconio y sodio silicatado.

5

EJEMPLO 1

Utilizando un tambor para curtición experimental, se curtió una pieza de piel de ganado vacuno que tenía un peso encalado de 4,77 kg, después de lavar y macerar. A unos 1200 ml de agua en el tambor se añadieron 477 g de bisulfato sódico y 851 g de sulfato de zirconio y sodio silicatado; y se hizo funcionar el tambor durante cinco horas, durante cuyo tiempo el pH en dicho tambor ascendió de 1,1 a 1,7. Después se llevó a cabo la neutralización añadiendo lentamente al tambor 1750 ml de solución al 5% de hidróxido sódico durante un período de dos horas. La piel curtida se dejó en el baño de tratamiento durante la noche; y al día siguiente, después de añadir otros 250 ml de la solución de hidróxido sódico, se hizo funcionar el tambor durante otra hora más. El pH final de la piel curtida se encontró que era de 5,8, y ésta tenía una temperatura de contracción de más de 90°C. Después se escurrió, se estrujó y se hendió, siendo el peso en húmedo después del apresto de 3,4 kg.

10

15

20

25

EJEMPLO 2

Se impregnaron con agua para su rehidratación



piezas de piel de vaca en bruto curadas con sal. Después del tratamiento convencional, incluyendo encalado y depilación, las piezas fueron lavadas, desencaladas y maceradas utilizando un baño de maceración comercial, en un tambor experimental. Entonces se llevó a cabo la curtidación, sin sacar de la solución de maceración, añadiendo al tambor sulfato de zirconio y sodio silicatado suficiente para proporcionar 2% de ZrO_2 soluble, y seis moles de bisulfato sódico. Se continuó haciendo funcionar el tambor durante unas seis horas y seguidamente se neutralizó con bicarbonato sódico a un pH de 3,23. Se encontró que una muestra de cuero tomada después de la neutralización tenía una temperatura de contracción de 91°C.

15

EJEMPLO 3

Unos quince kilos de piel de ternera sin curtir que se habían tratado mediante procedimientos de adobo convencionales, se colocaron en un tambor experimental con un baño de tratamiento que contenía suficiente sulfato de zirconio y sodio silicatado para proporcionar 6% de ZrO_2 soluble, y 12% de bisulfato sódico. Después de hacer funcionar el tambor durante tres horas, el pH de la piel se elevó a 3,1 con carbonato sódico. El cuero neutralizado de este modo se encontró que tenía una temperatura de contracción de 91,5°C, y mostró al ser

25



inspeccionado que no posea franjas o capas sin curtir.

EJEMPLO 4

Ocho costados de piel de ganado vacuno descarnada y curada con salmuera, recibieron un tratamiento convencional de adobo, por lavado, impregnación y encajado. Los costados lavados se colocaron después, en un tambor grande, en una solución al 25% que contenía 1% de persulfato amónico y un líquido de maceración enzimática comercial que poseía el equivalente de 2% de enzima. Después de hacer funcionar el tambor durante 30 minutos, se añadieron sulfato de zirconio y sodio silicatado en una cantidad calculada para proporcionar 5% de zirconio soluble, y 10% de bisulfato sódico; y se continuó manteniendo el funcionamiento del tambor durante cinco horas. El pH del cuero se ajustó seguidamente a 3,5 con bicarbonato sódico. Se observó que la curtición era completa, y el cuero era blanco con una temperatura de contracción de 93°C.

El ejemplo siguiente ilustra el efecto perjudicial del envejecimiento sobre la eficacia curtiente de un baño de sulfato de zirconio y sodio silicatado.

EJEMPLO 5

(a) Utilizando un tambor experimental, una piel tratada por adobo, se trató en el tambor durante seis horas en un baño curtiente que contenía una cantidad de



21 NOV 1972

sulfato de zirconio y sodio silicatado calculada para proporcionar 6% de ZrO_2 soluble, y 12% de bisulfato sódico. El baño había sido envejecido durante un cierto número de horas después de su preparación y antes de la introducción de la piel. Después de neutralizar, se encontró que la piel estaba bien curtida.

(b) Utilizando el mismo tambor, una piel muy similar fué tratada en el tambor durante seis horas en un baño que contenía la misma cantidad de sulfato de zirconio y sodio silicatado que en (a) anterior, habiendo sido envejecido el baño después de su preparación durante el mismo tiempo que en (a) anterior. Sin embargo, no se encontraba presente bisulfato sódico ni otra fuente de iones sulfato adicionales. Después del periodo de funcionamiento del tambor durante seis horas y de neutralización, se encontró que, cuando se impregnaba en agua suficiente para separar la sal contenida, la piel no estaba curtida, como se puso de manifiesto por tener la misma temperatura de contracción que la piel sin curtir.

La curtición puede llevarse a cabo en algunos casos con una cantidad de sulfato de zirconio y sodio silicatado tan baja como 2% aproximadamente (calculada como ZrO_2 soluble). Sin embargo, ordinariamente una curtición de alta calidad requiere aproximadamente de 5% a 6% de ZrO_2 soluble. Como es lógico, pueden emplearse agen



tes curtientes adicionales, ya que el proceso de curti-
ción puede acelerarse con ello; y el cuero obtenido pue
de ser más tenaz y más opaco debido al dióxido de zirconio
depositado en él

5 Dado que los sulfatos de zirconio y sodio silici-
catados suministran iones sulfato, sólo necesitan propor-
cionarse de otra fuente los iones sulfato adicionales
requeridos para el procedimiento de la invención. Se
cree que la fuente más conveniente es el bisulfato sódico,
10 aun cuando pueden usarse otros materiales tales como,
por ejemplo, ácido sulfúrico, bisulfato amónico o sulfato
sódico normal. En general, tales otras fuentes no
son tan deseables como el bisulfato sódico, ya que habi-
tualmente requieren un ajuste del pH del baño curtierte
15 para obtener el intervalo de pH deseado para la curti-
ción. Sin embargo, es de gran importancia para obtener
resultados óptimos, que haya suficientes iones sulfato
presentes en el baño para proporcionar al menos cuatro
de tales iones sulfato por cada átomo de zirconio presen-
20 te, después de dejar iones sulfato suficientes para que
reaccionen con los cationes presentes en la piel y/o en
el baño, que forman sulfatos escasamente solubles. Los
iones sulfato en exceso sobre los necesarios para los ca-
tiones que forman sulfatos escasamente solubles y los
25 cuatro iones para cada átomo de zirconio pueden encon-



trarse presentes en el baño si se toma la precaución de mantener el pH del baño en el intervalo deseado. Por otra parte, cuando hay menos del número ideal de iones sulfato presentes, el efecto de aceleración global del proceso de curtición disminuye; pero todavía es observable algún efecto si se encuentran presentes iones sulfato en cantidades sustanciales. Por tanto la situación es equivalente, para los propósitos del trabajo, a proporcionar cuatro iones sulfato utilizables para sólo algunos de los átomos de zirconio presentes.

Obviamente, son posibles muchas modificaciones y muchas variaciones del procedimiento descrito en los ejemplos anteriores. La tolerancia de la curtición al zirconio para otros materiales ha sido mencionada anteriormente. Tal tolerancia permite, por ejemplo, la adición de agente curtiente al baño de maceración sin lavado intermedio, como se ilustra en los Ejemplos 2 y 3, y pudiendo obtenerse de este modo una economía de tiempo y de agua.

Ha de comprenderse que el nuevo procedimiento de curtición de la presente invención puede emplearse no sólo con pieles de ternera y de ganado vacuno sino también con otras pieles y cueros animales, tales como, por ejemplo, cueros de caballo y pieles de oveja. Por consiguiente, el término "pieles" utilizado en esta Me-



moria se entiende que incluye tanto cueros como pieles animales, y el término "cuero" incluye tanto pieles curtidas como cueros curtidos.

5 Los porcentajes indicados en la presente Memoria son porcentajes en peso y los porcentajes de los materiales de que consta el baño curtiente, están basados en el peso neto de la piel o pieles que están siendo curtidas.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Octubre de 1971, bajo el Nº 192.636, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

25 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son



los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para curtir una piel de animal, que comprende tratar tal piel con un baño cur-
tiente acuoso que contiene sulfato de zirconio y sodio
silicatado, caracterizado porque la piel se trata dentro
de dicho baño mientras se mantiene el pH del mismo en-
tre 1,0 y 2,5, porque dicho baño contiene sulfato de
zirconio y sodio silicatado suficiente para proporcio-
10 nar al menos 2% de ZrO_2 soluble en el mismo, porque con-
tiene sulfato soluble suficiente para proporcionar, en
solución, al menos cuatro iones sulfato por átomo de
zirconio en dicho baño, además de los iones sulfato re-
queridos para la formación de sulfatos escasamente solu-
bles de otros elementos catiónicos presentes en dicha
15 piel y/o baño, y porque dicho baño se neutraliza des-
pués a un pH comprendido entre 3,0 y 6,2 aproximadamen-
te.

20 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho baño contiene de 5% a 6% aproximadamente, de ZrO_2 soluble.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque al menos una parte de dicho sulfato soluble es proporcionada por bisulfato sódico.

25 4.- UN PROCEDIMIENTO PARA CURTIR UNA PIEL DE ANIMAL.

14.11.72

21



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 21 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Ezaburu
Por Poderes

14.11.72 C.M.H.