

3. A. PATENTE DE INVENCION

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 755-Sp.

Int. Cl. C14C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO AL CROMO

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

1 Para la producción de cuero, pieles y pe-
llejos animales son curtidos a gran envergadura con curtientes
de cromo, quedando jugos curtientes residuales con un contenido
relativamente elevado de óxido de cromo, p. ej. 6 a 10 g de
5 Cr_2O_3 por litro. En total queda sin aprovechamiento aproximada-
mente un 20 % hasta un 30 % del óxido de cromo aplicado en los
baños residuales. Además de la desventaja económica, este ago-
tamiento incompleto presenta al fabricante de cuero dificultades
en la elaboración de las aguas residuales.

10 Por ésto, no faltaron ensayos al objeto de mejo-
rar el agotamiento de los jugos curtientes residuales. Así se propuso.
por ejemplo, volver a emplear el baño que queda de un curtimiento
siempre de nuevo bajo adición de curtientes pulverulentos de cromo.
Ese procedimiento es complicado y los baños repetidas veces em-
15 pleados se enriquecen a un grado aumentante en fibras de cuero y
en sales.

Por un aumento de los valores pH de los baños
de curtir, es aumentada la afinidad de los curtientes de cromo para
la piel. Por un correspondiente aumento de los valores pH de los
20 jugos curtientes, por ésto, sin más puede llegar a producirse un
agotamiento total de los curtientes de cromo. Sin embargo, la ads-
tringencia aumentada de los curtientes de cromo en éso conduce
a cueros estirados en el graneado, vale decir, insuficientemente
lisos.

25 Además se ha propuesto aplicar, en el encur-

1 tido o en el curtimiento al cromo, los llamados ácidos dicarboxí-
lícos de acción reticulante, p. ej. ácido ftálico. En el empleo en el
encurtido, la velocidad de penetración de los curtientes de cromo
en la piel es reducida, y particularmente en el caso de pellejos
5 depilados no divididos, se presentan dificultades de curtimiento
pasante y una distribución desuniforme en la sección transversal de
la piel. En el mismo curtimiento al cromo, esos ácidos fueron
aplicados en forma de sus sales sódicas disueltas con los curtien-
tes de cromo. En eso son aplicables tan solo cantidades de hasta
10 aproximadamente 1,5 moles por mol de Cr_2O_3 , en vista de que las
soluciones en los márgenes de pH y de concentración necesarios para
el curtimiento al cromo, en la aplicación a la escala industrial, son
estables tan solo por un tiempo breve y conducen a precipitaciones
(compárese: p. ej. Das Leder, 23, Jahrgang 1972, página 174, Pa-
15 tente austriaca No. 275.011, Patente alemana No. 643.088, Journ.
of the Internat. Soc. Of Leather Trades chemists, tomo 27 (1943),
página 83).

Ahora se ha encontrado que puede mejorarse el
agotamiento de los jugos al cromo, si los pellejos depilados precur-
20 tidos con sales de cromo trivalente se curten acabadamente con mez-
clas consistentes en sales de cromo trivalente, agentes ligadores de
ácidos y por lo menos 1,6 moles, preferiblemente 2 a 3 moles de
ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos o ácidos di- o
tricarboxílicos con 8 a 13 átomos de carbono y/o sus sales por
25 mol de Cr_2O_3 de las sales de cromo trivalente empleadas para el

1 curtimiento propiamente dicho, efectuándose la adición de los
componentes en forma de polvo, de preferencia conjuntamente,
y ascendiendo la cantidad de óxido de cromo en total aplicada
a un 1,2 a 2 %, particularmente a un 1,5 a 1,8 %, calculado
5 sobre el peso de pellejos, y llevándose a cabo el curtimiento en
una cantidad de baño de hasta un 100 % calculado sobre el peso
de pellejos, hasta un valor pH final del baño de curtir que está
encima de 3,6, particularmente entre 3,8 y 4,2.

 Como sales de cromo trivalente para el curtimien-
10 to previo son apropiadas las sales de cromo trivalente usuales
aplicables para el curtimiento al cromo, particularmente sulfatos
de cromo trivalente, sulfatos básicos de cromo trivalente, además
tales con ácidos orgánicos, p.ej. ácido fórmico, ácido acético,
sales de cromo trivalente enmascaradas, curtientes de cromo
15 autoneutralizantes, curtientes de cromo que, además de sales de
cromo trivalente contienen todavía sales inorgánicas, tales como
sulfato de sodio, o productos de reacción de compuestos crómicos
hexavalentes con agentes de reducción .

 Las mezclas empleadas para el curtimiento
20 definitivo contienen, como sales de cromo trivalente, preferible-
mente sulfatos de cromo y sulfatos básicos de cromo. Además son
aplicables también sales de cromo trivalente enmascaradas que mues-
tran convenientemente tan solo un bajo grado de enmascarado.

 Como agentes ligadores de ácidos son apropia-
25 dos p.ej. dolomita, carbonatos y bicarbonatos de álcalis, carbonatos

1 y bicarbonatos alcalinotérreos, óxido de magnesio o sulfito de sodio.

Como dolomita se aplica la sal doble mineral $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ que tiene un contenido de 20 a 40 % de CaO, preferiblemente 25 a 35 % de CaO y un contenido de 10 a 25 % de MgO, preferiblemente 16 a 24% de MgO. La dolomita puede ser aplicada ya sea por si sola o sea en combinación con otras sustancias ligadoras de ácidos, debiendo el contenido de las mezclas en dolomita ascender preferiblemente a por lo menos un 10 % de la cantidad total aplicada de agentes ligadores de ácidos.

Particularmente apropiadas son mezclas que contienen 10 a 130 partes en peso de dolomita por cada 100 partes en peso de Cr_2O_3 . La cantidad de dolomita a aplicar depende de la basicidad de las sales de cromo trivalente aplicadas, además, de la basicidad a la cual estos compuestos de cromo trivalente han de ser conducidas en el desarrollo del curtimiento, de la basicidad y de la cantidad de las sales de cromo trivalente empleadas en el precurtimiento y de la cantidad de las sustancias posteriores ligadoras de ácidos eventualmente empleadas concomitantemente en la mezcla.

Ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono son p. ej. los ácidos succínico, glutárico, adípico, maléico, fumárico, asparagínico, glutámico o sus mezclas. Son aplicados preferiblemente los ácidos glutárico y adípico o mezclas de estos ácidos eventualmente con otros ácidos dicarboxílicos ulterio-

1 , res.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono que contienen un grupo hidroxí en la posición α con relación al grupo carboxílico y/o el grupo ácido sulfónico, deben ser empleados concomitantemente tan solo hasta una tercera parte de las cantidades de ácidos dicarboxílicos en total aplicadas.

Acidos di- y tricarboxílicos aromáticos con 8 a 13 átomos de carbono son tales de las series de benceno y naftaleno que, además de los grupos carboxilo, pueden contener todavía grupos hidroxí, amino o nitro y/o átomos de halógeno. De preferencia, se aplican ácido ftálico y ácido isoftálico. Acidos di- y tricarboxílicos aromáticos que, además de los grupos carboxilo, contienen todavía grupos ácido sulfónico, pueden ser empleados concomitantemente tan solo hasta aproximadamente una tercera parte de las cantidades de ácidos carboxílicos en total aplicadas.

Los ácidos carboxílicos pueden ser aplicados tanto en forma de los ácidos libres, en forma de mezclas de los ácidos libres y de las sales de tales ácidos carboxílicos, como también en forma de las sales solamente, de preferencia, de las sales de metales alcalinos. Preferiblemente se aplican mezclas pulverulentas de los ácidos carboxílicos libres y de sus sales en la proporción molar de 60:40 y 40:60.

Para la realización del procedimiento reivindicado, se aplican pellejos depilados descalcados y encurtidos en forma conocida. Las sales de cromo trivalente aplicadas para el pre-

1 curtimiento, de preferencia, son aplicadas en una cantidad de por
lo menos un 0,5 % de Cr_2O_3 , preferiblemente de por lo menos
un 0,8 % de Cr_2O_3 calculado sobre el peso de los pellejos depilados.
En una forma de realización preferida, el precurtimiento es lleva-
5 do a cabo de tal manera que los pellejos llegan a ser curtidos y a
través de toda su sección transversal.

El curtimiento definitivo procede conveniente-
mente en el mismo baño por adición de las mezclas pulverulentas.
Los componentes de las mezclas reivindicadas, de preferencia, son
10 agregadas conjuntamente. De estos componentes pueden agregarse
también tan solo algunos conjuntamente, pero también puede agre-
garse cada uno individualmente. Convenientemente son agregadas
primeramente las sales básicas de cromo trivalente solas o con-
juntamente con componentes ulteriores. Estas sales de cromo
15 trivalente pueden ser agregadas también conjuntamente con las
sales de cromo trivalente aplicadas para el precurtimiento.

Las cantidades a aplicar de las mezclas son me-
didas de tal modo que la cantidad de Cr_2O_3 aplicada en total en el
precurtimiento y en el curtimiento definitivo, asciende a un 1,2 a
20 2 %, particularmente a un 1,5 a 1,8 % de Cr_2O_3 , calculado sobre
el peso de los pellejos.

El curtimiento definitivo es realizado en un baño
de ≤ 100 %, preferiblemente de 10 a 50 %, calculado sobre el peso
de los pellejos depilados. El curtimiento es conducido de tal modo
25 que al final del curtimiento el baño muestra un valor pH de $\geq 3,6$,

1 particularmente de 3,8 a 4,2.

El valor del procedimiento según la invención reside en la suma de las medidas de procedimiento mutuamente adaptadas, que conducen a un agotamiento particularmente elevado del
5 curtimiento al cromo, sin que sea afectada desventajosamente la calidad de los cueros en la realización del procedimiento de curtir a una escala industrial. Se obtienen baños residuales con un contenido de Cr_2O_3 inferior a 1 g/litro.

No podía preverse que con $\geq 1,6$ moles de ácidos
10 carboxílicos alifáticos o de ácidos di- y tricarboxílicos aromáticos por mol de Cr_2O_3 de las sales de cromo trivalente empleadas para el curtimiento definitivo, en combinación con las demás medidas según el invento, pueden efectuarse curtimientos en baños preferiblemente cortos, vale decir, a elevadas concentraciones, a
15 una escala industrial, sin que se produzcan precipitaciones de cromo y dificultades de curtimiento atravesante y, no obstante, con el resultado de lograrse un elevado agotamiento de cromo. En comparación con el empleo de $< 1,5$ moles de ácidos di- y tricarboxílicos aromáticos o de ácidos carboxílicos alifáticos por mol de Cr_2O_3 ,
20 con la observación de las medidas según el invento, se logra un agotamiento manifiestamente superior del baño residual. En base a los siguientes ejemplos, ahora se explica el procedimiento según la invención todavía más detalladamente:

Ejemplo 1.

25 Para la producción de cuero de anilina, 1000 kg

1 de pellejos depilados de vacas, aflojados por encalado en forma
usual (espesor de división = 3 mm), en la tina de curtir (diámetro
= 2 m, anchura = 2,25 m, velocidad de giro = 12 r. p. m.) son lava-
dos primeramente con un 150 %, calculado sobre el peso de los pe-
5 llejos depilados, de agua de 38°C durante 10 minutos. Se descarga
el baño y subsiguientemente se desencalan los pellejos con 70 %
de agua de 32 °C con 3 % de cloruro de amonio y 0,6 % de bisulfito
de sodio durante 35 minutos y se los someten a la maceración duran-
te 30 minutos con 0,7 % de un agente de maceración enzimática co-
10 rriente en el comercio (valor pH del baño = 8,0). Un corte trans-
versal en los pellejos ya no dá con fenolftaleina ninguna coloración
de rojo. Entonces se enjuaga con agua de 18°C durante 10 minutos y
se descarga el baño de enjuague hasta un baño residual de un 30 %.
A los 5 minutos de la adición de 4 % de sal común, se efectúa el
15 encurtido con 0,6 % de ácido fórmico (diluido 1:4) y 0,25 % de ácido
sulfúrico (diluido 1:8) durante 60 minutos (pH = 3,6). En el baño de
encurtido se introduce un 3,1 % de un sulfato de cromo trivalente
básico pulverulento al 33 % con un contenido de un 26 % de óxido de
cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agrega
20 un 5,6 % de la mezcla de curtir a continuación descrita y se sigue
batanando durante siete horas y media. La mezcla de curtir consta
de 481 partes en peso de sulfato de cromo trivalente básico pulveru-
lento al 33 % conteniendo un 26 % de óxido de cromo, de 107 partes
en peso de dolomita, de 163 partes en peso de ácido ftálico y de
25 240 partes en peso de ftalato de sodio. La temperatura final asciende

1 , a 44°C, el pH final es de 3,7, el baño residual contiene 0,7 g de Cr_2O_3 /litro. Después del acabado usual, se obtienen cueros de un tacto suave lleno y de color uniforme.

5 En los siguientes ejemplos, las partes indicadas son partes en peso.

Ejemplo 2.

100 partes de pellejos depilados de vacas tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos en la tina de curtir como usualmente con sal común, ácido sulfúrico y/o
10 ácido fórmico en 20 partes de agua (pH = 3,9). En el baño de encurtido se introducen 2 partes de un sulfato de cromo trivalente básico pulverulento al 50% con un contenido de un 30 % de óxido de cromo y un 16 % de ácido fórmico. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 5,9 partes de la mezcla de curtir a continuación descrita y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla de
15 curtir consta de 524 partes de sulfato de cromo trivalente básico pulverulento al 33 % conteniendo un 26 % de óxido de cromo, de 61 partes de dolomita, de 27 partes de óxido de magnesio, de 67 partes de anhídrido de ácido ftálico y de 321 partes de la sal sódica del ácido
20 isoftálico. La temperatura final asciende a 42°C, el valor pH es de 4,2, el baño residual contiene 0,3 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 3.

100 partes de pellejos depilados de vacas tratadas previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidas en la tina
25 de curtir como usualmente con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido

1 fórmico en 25 partes de agua (pH = 4,0). En el baño de encurti-
 miento se introducen 2,3 partes de un sulfato de cromo trivalente
 básico pulverulento al 33 % con un contenido de un 26 % de óxido
 de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se
5 agregan 7,0 partes de la mezcla de curtir descrita a continuación,
 y se sigue abatanando durante 7 horas. La mezcla de curtir consta
 de 552 partes de sulfato de cromo trivalente básico pulverulento
 al 33 % conteniendo un 26 % de óxido de cromo, de 86 partes de dolo-
 mita, de 44 partes de carbonato de sodio, de 140 partes en peso de
10 ácido 3-nitroftálico y de 178 partes de la sal sódica del ácido isof-
 tálico. La temperatura final asciende a 40°C, el pH final es de 4,0
 el baño residual contiene 0,7 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 4.

 100 partes de pellejos depilados de vacas tra-
15 tados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidas en la tina
 de curtir de la manera usual con sal común, ácido sulfúrico y/o
 ácido fórmico en 30 partes de agua (pH= 3,8). En el baño de encur-
 timiento se introducen 2,1 partes de un sulfato de cromo trivalente
 básico pulverulento al 33 % conteniendo un 26 % de óxido de cromo
20 y un 5% de ácido acético. Al cabo de un tiempo de tratamiento de
 una hora, se agregan 8 partes de la mezcla de curtir a continuación
 descrita, y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla de cur-
 tir consta de 602 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en for-
 ma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 74 partes de
25 dolomita y de 324 partes de la sal sódica del ácido isoftálico. La

1 , temperatura final asciende a 43°C, el pH final es de 3,9, el baño residual contiene 0,2 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 5.

5 100 partes de pellejos depilados de vaca tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos en la tina de curtir de la manera usual con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH = 4,0). En el baño de encurtimiento se introducen 4,4 partes de un sulfato de cromo trivalente básico pulverulento al 33 % conteniendo 26 % de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 6,4 partes de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando durante siete horas y media. La mezcla de curtir consta de 420 partes de sulfato de cromo trivalente básico pulverulento al 33 %, con-
15 partes de la sal sódica del ácido 4-cloro-isoftálico. La temperatura final asciende a 45°C, el pH final es de 4,2, el baño residual contiene 0,4 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 6.

20 100 partes de pellejos depilados de vaca tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos de la manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH = 5,0). En el baño de encurtimiento se introducen 5,5 partes de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando durante siete horas y media. La mezcla
25 de curtir consta de 559 partes de sulfato de cromo básico al 33 %

1 en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 50 partes de dolomita, de 29 partes de óxido de magnesio y de 362 partes de la sal sódica del ácido tereftálico. La temperatura final asciende a 40°C, el pH final es de 4,3, el baño residual contiene 0,1 g de
5 Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 7.

100 partes de pellejos depilados de vacas tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos de la manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido
10 fórmico en 30 partes de agua (pH=3,8). En el baño de encurtimiento se introducen 4 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 50 % en forma de polvo conteniendo 30 % de óxido de cromo y 16 % de ácido fórmico. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 8,3 partes de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla de curtir consta
15 de 372 partes de sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 48 partes de dolomita, de 34 partes de bicarbonato de sodio, de 107 partes de ácido 3-nitroftálico y de 439 partes de la sal sódica del ácido benzeno 1,3,5-tricarboxílico. La temperatura final asciende a 42°C, el
20 pH final es de 4,0, el baño residual contiene 0,4 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 8.

100 partes de pellejos depilados de vaca tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos en forma
25 usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o fórmico

1 en 25 partes de agua (pH = 3,9). En el baño de encurtimiento se in-
troducen 5 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 %
en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al
cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 5,1 par-
5 tes de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue bata-
nando durante 7 horas. La mezcla de curtir consta de 377 partes
de sulfato de cromo trivalente básico pulverulento al 33 % contienien-
do 26 % de óxido de cromo, de 30 partes de dolomita, de 30 partes
de carbonato de sodio y de 554 partes de la sal sódica del ácido 5-
10 amino-isoftálico. La temperatura final asciende a 45°C, el pH fi-
nal es de 3,9, el baño residual contiene 0,1 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 9.

100 partes de pellejos depilados de vacas trata-
dos previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos como usual-
15 mente en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o fórmico
en 20 partes de agua (pH = 3,8). En el baño de encurtimiento se
introducen 6,2 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 %
en forma pulverulenta con un contenido de 26 % de óxido de cromo y
5 % de ácido acético. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora
20 se agregan 7,3 partes de la mezcla de curtir a continuación descrita,
y se sigue abatanando durante siete horas y media. La mezcla de
curtir consta de 210 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en for-
ma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 25 partes de do-
lomita, de 150 partes de ácido 3-nitroftálico y de 615 partes de la
25 sal sódica del ácido 5-amino-isoftálico. La temperatura final ascien-

1 de a 42°C, el pH final es de 3,9, el baño residual contiene 0,7 g
de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 10.

5 Unos pedazos de pellejos depilados de 8 x 30cm
correspondientes, tratados previamente como en el Ejemplo 1 hasta
el desencalado inclusivamente, son comparativamente encurtidos y
curtidos al cromo en una máquina abatanadora, tal como la descri-
bieron E. Komareck y G. Manthe en "Das Leder" 12 (1961), páginas
285 a 289, particularmente página 287.

10 100 partes de pellejo depilado de vaca de los pe-
dazos A son encurtidas en la abatanadora con 3 partes de sal común,
0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico como usual-
mente con 11 partes de agua (pH=3,7). En el baño de encurtimiento se
introducen 3,1 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33%
15 en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al
cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 5,6 par-
tes de la mezcla de curtir a continuación descrita. La mezcla de
curtir consta de 481 partes de sulfato de cromo trivalente básico al
33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 163
20 partes de ácido ftálico, de 249 partes de ftalato sódico y de 107 par-
tes de dolomita.

25 100 partes de pellejo depilado de vaca de los co-
rrespondientes pedazos B son encurtidas en la abatanadora con 3
partes de sal común, 2,3 partes de ácido ftálico (cantidad equivalen-
te, en cuanto a ácido ftálico y ftalato sódico aplicados en el curtido
definitivo de los pedazos de comparación A) en forma usual con 11
partes de agua (pH=4,0). En el baño de encurtimiento se introducen

1 3,1 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al cabo de un tratamiento de una hora, se agregan 3,3 partes de la mezcla de curtir a continuación descripta. La mezcla de curtir consta 820
5 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, y de 180 partes de dolomita.

Para la verificación de la velocidad de curtimiento a travésante, se interrumpe el curtimiento en la abatanadora y se cortan los pedazos de cuero comparables A y B. El pedazo A
10 encurtido con ácido ftálico, muestran en comparación con el pedazo B encurtido con ácido ftálico un curtimiento a travésante manifiestamente más rápido a iguales valores pH de los baños residuales.

Ejemplo 11.

15 100 partes de pellejos depilados de vacas tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos como usualmente en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH = 3,6). En el baño de encurtimiento se introducen 3,1 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al ca-
20 bo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 8,3 partes de la mezcla de curtir a continuación descripta, y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla de curtir consta de 419 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 65 partes de dolomita, de 107 partes de ácido
25 ftálico y de 409 partes de la sal sódica del ácido 1,8-naftaleno-

1 dicarboxílico. La temperatura final asciende a 43°C, el pH final es de 4,1, el baño residual contiene 0,8 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 12,

5 100 partes de pellejos depilados de vacas tratados previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos de la manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH= 3,9). En el baño de encurtimiento se introducen 6 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al
10 cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan continuamente dentro de una hora 0,7 partes de carbonato de sodio (disueltas en agua 1:10). Al cabo de un tiempo ulterior de tratamiento de 3 horas, se agrega una mezcla de 1,3 partes de ácido ftálico y de 1,8 partes de ftalato de sódico y se sigue abatanando durante 4 horas.
15 La temperatura final asciende a 45°C, al pH final es de 3,7, el baño residual contiene 0,6 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 13,

Para la producción de cuero de anilina, 1000 kg de pellejos depilados de vaca, aflojados por encalado en forma
20 usual (espesor de división = 3 mm), en la tina de curtir (diámetro= 2 m, anchura = 225 m, velocidad de giro = 12 r. p. m.) pruneramente son lavados con un 150 % de agua (calculado sobre el peso de los pellejos) de 38°C durante 10 minutos. Se descarga el baño y subsiguientemente se desencalan los pellejos en 70 % de agua de 32°C con 3 %
25 de cloruro de amonio y 0,6 % de bisulfito de sodio durante 35 minu-

1 , tos y se los someten a la maceración durante 30 minutos con un
0,7 % de un agente de maceración enzimática (valor pH del baño
= 8,0). El corte transversal de los pellejos ya no da más ninguna
coloración de rojo con fenoltaleína. Subsiguientemente se enjuaga
5 con agua a 18°C durante 10 minutos y se descarga el agua de enjuague hasta un baño residual de un 30 %. A los 5 minutos de la adición de un 4 % de sal común, se efectúa el encurtimiento con un 0,6 % de ácido fórmico (diluido 1:4) y un 0,25 % de ácido sulfúrico (diluido 1:8) durante 60 minutos (pH= 3,6). En el baño de encurtimiento se introduce un 2,6 % de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agrega un 5,8 % de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando durante siete horas y media.

15 La mezcla de curtir consta de 520 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 115 partes de dolomita, de 140 partes de ácido glutárico y 225 partes de glutarato de sodio. La temperatura final asciende a 45°C, el pH final es de 4,0, el baño residual contiene 0,5 g de Cr_2O_3 /litro. Después del acabado usual, se obtienen cueros de un tacto suave llano y de un color muy uniforme.

Ejemplo 14.

100 partes de pellejos depilados de vacas tratados previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidos de la manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o fór-

1 mico con 20 partes de agua (pH = 3,7). En el baño de encurtimiento
to se introducen 2,6 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al
50 % en forma de polvo con un contenido de 30 % de óxido de cromo
y 16 % de ácido fórmico. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una
5 hora, se agregan 6,9 partes de la mezcla de curtir a continuación des-
cripta, y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla de curtir
consta de 512 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en forma de
polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 113 partes de dolomita,
de 153 partes de ácido adípico, de 222 partes de glutarato de sodio.
10 La temperatura final asciende a 40°C, el pH final es de 4,2, el ba-
ño residual contiene 0,4 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 15.

100 partes de pellejos depilados de vacas trata-
das previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidas de la ma-
15 nera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o
ácido fórmico en 30 partes de agua (pH = 3,9). En el baño de en-
curtimiento se introducen 5 partes de un sulfato de cromo trivalente
básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido
de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se
20 agregan 3,45 partes de la mezcla de curtir a continuación descrip-
ta, y se sigue abatanando durante 7 horas. La mezcla de curtir cons-
ta de 290 partes de sulfato de cromo básico al 33 % en forma de pol-
vo conteniendo 26 % de óxido de cromo, de 15 partes de dolomita y
de 695 partes de glutarato de sodio. La temperatura final asciende
25 a 42 %, el pH final es de 3,9, el baño residual contiene 0,2 g de

1 Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 16.

5 100 partes de pellejos depilados de vacas tratados
previamente como en el Ejemplo 1, son encurtidos de la manera usual
en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico
en 20 partes de agua (pH=3,9). En el baño de encurtimiento se intro-
ducen 2,3 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 %
en forma pulverulenta con un contenido de 26 % de óxido de cromo.
Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 7,0 par-
tes de la mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abato-
nando durante 7 horas. La mezcla de curtir consta de 548 partes de
sulfato de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 %
de óxido de cromo, de 230 partes de dolomita y de 222 partes de ácido
glutárico. La temperatura final asciende a 42°C, el pH final es de
15 4,3, el baño residual contiene 0,7 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 17.

20 100 partes de pellejos depilados de vacas tratados
previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidos de la manera usual
en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico
en 25 partes de agua (pH=4,0). En el baño de encurtimiento se introdu-
cen 2,0 partes de un sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en for-
ma de polvo con un contenido de 26 % de óxido de cromo. Al cabo de
un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 6,3 partes de la
mezcla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando durante
25 siete horas y media. La mezcla de curtir consta de 476 partes de sulfato

1 de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de
óxido de cromo, de 74 partes de dolomita, de 31 partes de bicarbo-
nato de sodio, de 156 partes de ácido glutámico y de 263 partes de
adipato de sodio. La temperatura final asciende a 45°C, el pH
5 final es de 4,2, el baño residual contiene 0,5 g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 18.

100 partes de pellejos depilados de vacas tra-
tados previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidos de la
manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico
10 y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH=4,1). En el baño de
encurtimiento se introducen 4,0 partes de alumbre de cromo potá-
sico con un contenido de 15 % de óxido de cromo. Al cabo de un tiem-
po de tratamiento de 145 minutos, se agregan 6,2 partes de la mez-
cla de curtir a continuación descrita, y se sigue abatanando duran-
te 8 horas. La mezcla de curtir consta de 485 partes de sulfato
15 de cromo básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido
de cromo, de 89 partes de dolomita, de 38 partes de óxido de magne-
sio, 175 partes de ácido glutárico y 213 partes de la sal sódica del
ácido fumárico. La temperatura final asciende a 43°C, el pH final
20 es de 4,2, el baño residual contiene 0,3g de Cr₂O₃/litro.

Ejemplo 19

100 partes de pellejos depilados de vacas, tra-
tados previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidas de la
manera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico
25 y/o ácido fórmico en 20 partes de agua (pH=3,9). En el baño de

1 encurtimiento se introducen 3,5 partes de un sulfato de cromo
trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de
26 % de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de
una hora, se agregan 9,1 partes de la mezcla de curtir a continua-
5 ción descripta, y se sigue abatanando durante 8 horas. La mezcla
de curtir consta de 424 partes de sulfato de cromo básico al 33 %
en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo de 55 partes
de dolomita, de 22 partes de carbonato de sodio. 126 partes de ácido
asparagínico y 373 partes de adipato de sodio. La temperatura final
10 asciende a 42°C, el pH final es de 4,2, el baño residual contiene 0,6
g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 20.

Unos pedazos correspondientes de aproximada-
mente 8 x 30 cm de pellejos depilados de vaca tratados previamente
15 como en el Ejemplo 13 hasta el desencalado inclusivamente, son
comparativamente encurtidos y curtidos al cromo en una máquina
abatanadora, tal como la describieron E. Komarek y G. Manthe
en Das Leden¹¹ 12 (1971), páginas 287 a 289, particularmente en
la página 287.

20 100 partes de los pellejos depilados de vacas de
los pedazos A son encurtidas con 3 partes de sal común, 0,7 partes
de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en 11 partes de
agua como usualmente en la abatanadora (pH = 3,7). En el baño de
encurtimiento se introducen 3 partes de un sulfato de cromo trivalente
25 básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de óxido

1 de cromo . Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se
agregan 5,8 partes de la mezcla de curtir a continuación descrip-
ta. La mezcla de curtir consta de 520 partes de sulfato de cromo
básico al 33 % en forma de polvo conteniendo 26 % de óxido de cromo,
5 de 140 partes de ácido glutárico y 225 partes de glutarato de sodio
y 115 partes de dolomita.

10 100 partes de pellejos depilados de vacas de los
correspondientes pedazos B son encurtidas de la manera usual en la
abatanadora con 3 partes de sal común, 1,8 partes de ácido glutárico
(cantidad equivalente calculada sobre ácido glutárico y glutarato de
sodio aplicados en el curtimiento definitivo de los pedazos de compa-
ración A) y 0,2 partes de ácido sulfúrico en 11 partes de agua
(pH = 4,0). En el baño de encurtimiento se introducen 3 partes de un
sulfato de cromo trivalente básico al 33 % en forma de polvo con un
15 contenido de 26 % de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tra-
tamiento de una hora, se agregan 3,8 partes de la mezcla de curtir
a continuación descrita. La mezcla de curtir consta de 820 partes
de sulfato de cromo básico al 33 % conteniendo 26 % de óxido de
cromo, y de 180 partes de dolomita.

20 Para la verificación de la velocidad del curti-
miento atravesante, se interrumpe el curtimiento en la abatanadora
y se cortan los pedazos de cureo comparables A y B. Los pedazos
A encurtidos sin ácido glutárico muestran, en comparación con los
pedazos B encurtidos con ácido glutárico, un curtimiento atravesan-
25 te manifiestamente más rápido a iguales valores pH de los baños re-

1 señales .

Ejemplo 21.

5 100 partes de pellejos depilados de vacas trata-
dos previamente como en el Ejemplo 13, son encurtidos de la ma-
nera usual en la tina de curtir con sal común, ácido sulfúrico y/o
ácido fórmico en 20 partes de agua (pH = 3,9). En el baño de encur-
timiento se introducen 6 partes de un sulfato de cromo trivalente
básico al 33 % en forma de polvo con un contenido de 26 % de Cr_2O_3 .
Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agrégan conti-
nuamente dentro de una hora 0,6 partes de carbonato de sodio
10 (disuelto en agua 1:10). Al cabo de un tiempo de tratamiento ulterior
de 3 horas, se agrega una mezcla de 1 parte de ácido glutárico y de
1,6 partes de glutarato de sodio, y se sigue abatanando durante 4
horas. La temperatura final asciende a 45°C , el pH final es de 3,8,
15 el baño residual contiene 0,3 g de Cr_2O_3 /litro.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a dos solicitudes de
patentes presentadas en Alemania con los números y fechas
siguientes: P 24 24 300.3 de 18 de mayo de 1.974 y
25 P 24 24 3001.4 de 18 de mayo de 1.974; accogiéndose por lo

1 tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO

5 AL CROMO; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para el curtido al cromo, por precurtido de los pellejos depilados encurtidos con sales de cromo trivalente y por curtido definitivo con sales de cromo trivalente, agentes ligadores de ácidos y ácidos carboxílicos orgánicos y/o sales de los mismos, caracterizado porque se lleva a cabo el curtido definitivo con mezclas de sales de cromo trivalente, de agentes ligadores de ácidos y de por lo menos 1,6 moles, preferiblemente 2 a 3 moles de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 6 átomos de carbono y/o, ácidos di- y/o tricarboxílicos aromáticos con 8 a 13 átomos de carbono y/o sus sales por cada mol de Cr_2O_3 de las sales de cromo trivalente aplicadas en el curtimiento definitivo, agregándose los componentes en forma de polvo, de preferencia conjuntamente, ascendiendo la cantidad de Cr_2O_3 en total aplicada a un 1,2 % hasta un 2 %, preferiblemente a un 1,5 % hasta un 1,8 %, calculado sobre el peso de los pellejos, y realizándose el curtido con una cantidad de baño de hasta un 100 %, calculado sobre el peso de los pellejos, hasta un valor pH final del baño de curtido de por lo menos 3,6 particularmente entre 3,8 y 4,2.

1 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque como agente ligador de ácidos se aplica
dolomita, en caso dado en la mezcla conjunta con otros agen-
tes ligadores de ácidos.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 2 y 6
2, caracterizado porque las sales de cromo trivalente del
curtido definitivo son agregados conjuntamente con las sa-
les de cromo trivalente aplicadas para el precurtido.

10 4.- Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1 a 3, caracterizado porque como ácidos carboxíli-
cos se aplican los ácidos succínico, glutárico, adípico,
ftálico, isoftálico y/o sus mezclas.

15 5.- Procedimiento para el curtido al cromo,
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente
Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

16 MAYO 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBS Y CUBEL
p. p. Firmador L. Gueta Forcadada

