



ESPAÑA

19	ES	11	NÚMERO	10	A1
		21	459658		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
					13 JUN 1977

PATENTE DE INVENCION

Fe. 10.VI.78

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NÚMERO				
	P 26 24 430.2		12 de junio de 1.976		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			<i>C14C</i>		

54	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA EL CURTIDO Y/O RECURTIDO DE PELLEJOS DEPILADOS Y/O CUEROS.

71	SOLICITANTE (S)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Harro Träubel y Helga Heinze.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

Contra el contenido de este acuerdo
con el que se ha procedido en la pre-
sentación de esta solicitud según el con-
tenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

[Firma]
20 JUN 1978

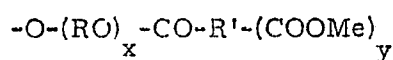
La presente invención se refiere a un procedimiento para el curtido o el recurtido, particularmente para el curtido al cromo de pellejos depilados o de cueros bajo la aplicación de ácidos carboxílicos conteniendo grupos ésteres y/o grupos uretano y/o grupos amido.

5

En la técnica de la curtiembre la aplicación de ácidos carboxílicos es conocida desde hace mucho tiempo. Así, por ejemplo de acuerdo con la Patente alemana No. 679.484, el curtido con lejías básicas de sales de hierro es realizada en presencia de ácido cítrico. Además, particularmente en el desencalado o en el engrasado de cueros, fueron aplicados compuestos que contienen grupos carboxilo (compárese por ejemplo Patentes alemana No. 721.684 y norteamericana No. 2.205.883). Substancias de recurtido de cuero están descritas en la Solicitud de patente publicada de la Rep. Fed. de Alemania No. 1.233.975. Estas substancias se derivan de fenoles, estando el grupo OH fenólico reemplazado por radicales de fórmula general

10

15



Una importancia particular tiene el curtido con sales de Cr (III). En este curtido al cromo también ya fueron aplicados ácidos carboxílicos (compárese : por ejemplo Stather, Gerbereichemie und-technologie, 1967, páginas 417 y 477).

20

En el curtido al cromo se presentan lejías residuales con un contenido relativamente elevado de óxido de cromo,

por ejemplo de 6 a 10 g Cr O_{23} /litro. En total queda inutilizado aproximadamente en 20 hasta un 30% del óxido de cromo en los baños curtientes residuales. Además de la desventaja económica, este consumo incompleto causa al productor de cueros dificultades en el tratamiento de las aguas residuales.

5

Por esto no dejaron de hacerse ensayos para mejorar el agotamiento de las lejías residuales. Así por ejemplo se propuso reemplazar siempre de nuevo el baño que queda después del curtido, con la adición de curtientes al cromo en forma de polvo. Ese procedimiento es complicado y las lejías empleadas repetidas veces se enriquecen, cada vez más en fibras de cuero y sales. Con el empleo de mezclas neutralizantes o de otros aditivos que forman compuestos insolubles, también éstos se acumulan y estorban el proceso de curtido.

10

15

Por un aumento del pH de los baños de curtido, llega a ser aumentada la afinidad de los curtientes al cromo por la piel. Por un correspondiente aumento del pH de las lejías, por esto, sin más puede producirse un mejor agotamiento de las materias curtientes al cromo. En esto, sin embargo, la astringencia de las materias curtientes conduce a cueros con graneado, vale decir, a cueros insuficientemente lisos.

20

Además fué propuesto aplicar, en el piquelado o en el curtido al cromo, ácidos dicarboxílicos con un llamado efecto reticulante, por ejemplo ácido succínico, ácido adipico (compárese: por ejemplo Das Leder, 23, año 1972, página 174, y Journ, of the

25

Internat. Soc. of Leather Trades Chemists, Tomo 27 (1943)

página 83. En la aplicación en el piquelado la velocidad de penetración de los curtientes al cromo en la piel llega a ser más lenta y, particularmente en pellejos depilados no divididos en láminas, se producen dificultades de curtido pasante y una distribución no uniforme de cromo en la sección transversal de la piel. Por esta razón, en el mismo curtido al cromo, éstos ácidos fueron aplicados en forma de sus sales sódicas disueltas con las materias curtientes al cromo. En esto, son aplicables tan solo cantidades de hasta 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 curtido al cromo, en la aplicación a escala técnica, son estables tan solo por un tiempo breve y conducen a precipitaciones.

En las Patentes publicadas no examinadas de la Rep. Fed. de Alemania Nos. 2.424.300 y 2.424.301 se describen procedimientos para el curtido al cromo en los cuales el agotamiento del cromo de los baños residuales es mejorado considerablemente de tal manera que se realiza el curtido en presencia de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos y que se observan determinadas condiciones en cuanto a la concentración y al valor pH se refieren.

Para el mejoramiento y la simplificación de los procedimientos conocidos, ahora se encontró un procedimiento para el curtido y/o recurtido de pellejos depilados y/o de cuero con sustancias curtientes activas y con ácidos dicarboxílicos o sus sales, particularmente en combinación con sales de Cr (III), el cual se caracte-

riza porque, como sustancias ambientes activas, se aplican ácidos carboxílicos conteniendo grupos éster y/o uretano y/o amido.

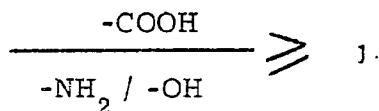
Mediante tales sustancias, según los compuestos de partida, puede tenerse influencia arbitraria sobre su hidrofília e hidrofobicidad, respectivamente. Si a título de ejemplo, como componente alcohólico se eligen hexanodiol-1,6 o dioles de cadena todavía más larga, tales como dodecandiol-1,12, se obtienen compuestos fuertemente hidrófobos que son solubles en agua tan solo lentamente. De esta manera, por ejemplo con el empleo concomitante de sales de Cr (III), puede ser retardada la formación de los complejos de cromo, lo que, en el caso de pellejos depilados gruesos, se hace notar por un curtido atravesante mejorado. Del mismo modo puede ser influenciada positivamente la hidrofobicidad o la hidrofília de los cueros acabados.

El procedimiento según la invención permite obtener los cueros en una calidad considerablemente más blanda. Además puede lograrse un curtido atravesante substancialmente mejor de las cueros, comparado con aquél obtenido con los procedimientos del estado de la técnica. En virtud de que además se logra un muy buen agotamiento de las lejías de cromo, el procedimiento de curtido, según la invención ofrece ventajas considerables y supera considerablemente los procedimientos hasta ahora conocidos.

Los productos a aplicar para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser preparados según procedimientos en si conocidos (compárese por ejemplo: E. Müller,

Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Tomo XIV/2, 1963, páginas 16 y siguientes). Por consiguiente los productos conteniendo grupos carboxi son obtenidos por reacción de compuestos conteniendo grupos hidroxilo y/o amino en la relación molar

5 de



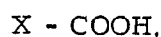
El peso molecular de los productos resultantes asciende por lo general, a más de 170 y menos de 100.000; las sustancias contienen por lo menos 2 grupos-COOH.

10 Dados que estos compuestos en la policondensación nunca condensan formando productos teóricamente calculables, no queda excluida la formación de productos de un peso molecular todavía más elevado.

Por cierto, son preferidos tales productos que, en más de un 90% están dentro del margen de pesos moleculares de 170 a 30 000 y, de particular preferencia, de 310 a 10.000.

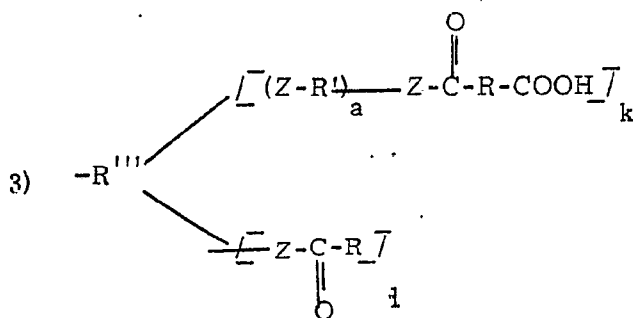
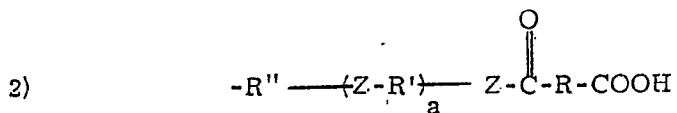
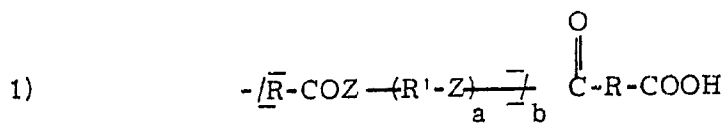
15

Las sustancias resultantes pueden ser representadas, por ejemplo, por la siguiente fórmula general



20 en la cual

X puede representar los siguientes radicales:



representando en estas formulas

5 a y b números enteros de 0 a 100, preferiblemente de 1 a 20,

k y l números enteros de 0 a 6, siendo k y l generalmente menores de 6 o iguales a 6,

n un número entero de 0 a 20,

10 R $-(\text{CH}_{2n})-$; el radical fenilo eventualmente substituido por alquilo;

R' $-(\text{CH}_{2n})-\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_{2n})-$,

R'' R ó R',

R''' un radical de un alcohol polivalente, por ejemplo sorbita, glicerina, trimetilolpropano,

15 Z $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-; -\text{O}-; -\text{S}-; -\text{N}-\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$

Como sustancias de partida se pres-
tan ácidos policarboxílicos eventualmente halogenados, preferi-
blemente ácidos dicarboxílicos tales como por ejemplo los ácidos
adípico, glutárico, oxálico, malónico, maleico, tereftálico,
5 ftálico, isoftálico, succínico, fumárico, aspártico, glutánico.

Como compuesto hidroxí pueden aplicar-
se las siguientes sustancias: alcoholes, tales como alcanoles,
alquenoles, alquinoles, dioles, polioles, aminoalcoholes, alcho-
les éteres. Preferidos son glicoles tales como etilen-, dietilen-,
10 trietilen- polietilen-, propilen-, dipropilen-, polipropilen-,
butilen-, dibutilen- y polibutilenglicol, aminoetanol, N-alquil-
dietanolamina, alcohol estearílico, alcohol oleílico, trimetilol-
propano, glicerina, alcoholes del azúcar, tales como por ejemplo
sorbita.

15 También compuestos conteniendo grupos
amido y uretano son apropiados para el procedimiento según la in-
vención. Así se prestan, por ejemplo, compuestos tales como los
aplicados para la preparación poliéster amidas, tales como diamino-
etano, aminoetanol, diaminopropano, diaminohexano, diaminociclo-
20 hexano, diaminodiecilohexilmetano.

En principio, como compuestos de elevado
peso molecular conteniendo por lo menos 2 grupos de ácido carboxí-
lico, son apropiados también compuestos de poliadición, de polio-
merización y de policondensación. Ejemplos de tales compuestos
25 son polymerizados y copolymerizados de ácidos carboxílicos y poli-

carboxílicos una o varias veces insaturados consigo mismo o con otros compuestos no saturados, productos de condensación de aldehído (y de formaldehído) con ácidos carboxílicos aromáticos eventualmente substituidos, o productos de adición de poliisocianatos o de poliepóxidos con ácidos aminocarboxílicos.

Preferiblemente se elige el peso molecular de los polimerizados y copolimerizados de tal modo que esté debajo de 50 000 preferiblemente debajo de 10 000. Dado que ha de procurarse que los grupos, -COOH del polimerizado estén lo más estrechamente posible adyacentes uno a otro, la proporción de los monómeros conteniendo grupos -COOH debe ser lo más elevada posible. De preferencia la misma asciende a más de un 10% en moles del polímero o copolímero terminado.

Compuestos apropiados son generalmente conocidos y están descriptos, por ejemplo en Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Makromolekulare Stoffe 1 y 2, Stuttgart 1961.

Poliésteres que contienen grupos ácidos carboxílicos y eventualmente grupos =NH, sin embargo, son preferidos por la razón de que al mismo tiempo ejercen propiedades plastificantes sobre el cuero.

Por lo general el curtido es realizado de la siguiente manera: el pellejo depilado se hace reaccionar a la temperatura ambiente - eventualmente en estado piquelado - con (calculado sobre el peso del pellejo depilado) un 3% hasta un 100% del com-

5 puesto conteniendo grupos carboxilo (calculado sobre el peso en seco) en presencia de un 3% hasta un 300% de baño. Eventualmente puede acelerarse el curtido reduciendo el pH. Por lo general, el pH está entre aproximadamente 1 y 12, preferiblemente entre 3 y 10; en el caso del empleo concomitante de compuestos de Cr(III), entre 1 y 7, preferiblemente entre 3 y 5, en forma particularmente preferida entre 3,5 y 4,5. También el recurtido de cueros curtidados al cromo según procesos usuales, es posible y da cueros blandos llenos.

10 Una forma de realización ulterior consiste en recurtir cuero curtido con extractos vegetales y ajustar arbitrariamente su blandura, hidrofilia e hidrofobicidad.

15 La adición de emulgentes usuales, tales como sulfonatos y sulfatos de alquilo, éteres alquilfenolpoliglicólicos, sales alcalinas de ácidos alquilcarboxílicos de cadena larga, sales de alquilamonio cuaternario de cadena larga, puede eventualmente favorecer el curtido.

20 Una forma de realización particularmente preferida del presente invento consiste en aplicar los productos conteniendo grupos ésteres y/o amidas y/o uretanos conjuntamente con sales curtientes de cromo, llegando a obrar particularmente bien sus efectos de curtido y de plastificado.

25 Como sales de cromo-(III) para el precurtido se prestan bien las usuales sales de cromo-(III) aplicables para el curtido al cromo, particularmente sulfatos de cromo-(III), sulfa-

tos básicos de cromo-(III); además sales de cromo-(III) enmascaradas con ácidos orgánicos, por ejemplo con ácido fórmico, ácido acético; curtientes de cromo autoneutralizantes, curtientes de cromo que, además de sales de cromo-(III) contienen todavía sales inorgánicas, tales como sulfato de sodio, u otros compuestos de acción
5 curtiente, tales como sales de aluminio o circonio, o curtientes orgánicos, o productos de reacción de compuestos de cromo hexavalente con agentes de reducción.

Las mezclas empleadas para el curtido definitivo contienen, como sales de cromo-(III), preferiblemente sulfatos
10 de cromo y sulfatos básicos de cromo. Además son aplicables también sales de cromo-(III) enmascaradas, particularmente sulfatos de cromo-(III) que convenientemente muestran tan solo un bajo grado de enmascarado.

Como agentes ligadores de ácido se prestan bien, por ejemplo dolomita, carbonatos y bicarbonatos alcalinos,
15 carbonatos y bicarbonatos alcalinotérreos, óxido de magnesio o sulfito de sodio.

Además es recomendable trabajar en el curtido al cromo en presencia de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como por ejemplo los ácidos oxálico, malónico, adipico,
20 glutárico, sebácico, ftálico, isoftálico, tereftálico, succínico, aspártico, glutánico, maleico, fumárico o también derivados de los ácidos carboxílicos mencionados o sus sales.

Para la realización del procedimiento se-

25

gún la invención son aplicados pellejos depilados desencalados y piquelados en forma en si conocida. Las sales de cromo-(III) empleadas para el precurtido son aplicadas preferiblemente en una cantidad de por lo menos un 0,2% de Cr_2O_3 , preferiblemente de por lo menos un 0,8% de Cr_2O_3 , calculado sobre el peso de pellejos depilados. En una forma de realización preferida, el precurtido es dirigido de tal modo que los cueros ya son curtidos a través de toda la sección transversal.

El curtido definitivo procede convenientemente en el mismo baño bajo adición de las mezclas en forma cualquiera (líquida, sólida, dispersada). Los componentes de las mezclas reivindicadas pueden ser agregados, de preferencia conjuntamente. De estos componentes pueden ser agregados también tan solo algunos conjuntamente, pero también cada uno individualmente. Convenientemente las sales básicas de cromo-(III) son agregadas primeramente, sales o conjuntamente con otros componentes. Estas sales de cromo-(III) pueden ser agregadas también conjuntamente con las sales de cromo-(III) aplicadas para el precurtido.

Los productos a emplear según la invención pueden ser aplicados antes del curtido al cromo, durante la misma o después de la misma. Es preferido aplicar los productos conjuntamente con las sales de cromo o suministrar los mismos como adición posterior. Las sustancias a emplear según el invento son aplicadas en una cantidad de un 0,1% hasta un 100%, preferiblemente de un 0,3% hasta un 50% y, con particular preferencia, de

un 0,5% hasta un 30%, calculado sobre el peso de los pellejos depilados o de cueros plegados.

5 La temperatura durante el curtido debe ser de entre 5 y 50°C; la temperatura final alcanza normalmente valores entre 10 y 50°C, preferiblemente de entre 20 y 46°C.

Ahora en base a los siguientes ejemplos, el procedimiento según la invención es explicado más detalladamente, (las indicaciones de porcentos o de partes-salvo indicación contraria son porcentos en peso, respectivamente partes en peso):

10 a) Preparación de los poliésteres conteniendo grupos éster y/o grupos uretano y/o grupos amido.

Poliéster A +)

15 292 g de ácido adípico (2 moles) y 106 g de dietilenglicol (1 mol) son reunidos en un matraz de tres golletes. La temperatura de la mezcla es elevada en 20 horas de 140°C a 200°C. Bajo introducción de dióxido de carbono son expulsados 52 g de agua (en teoría son 549). El índice de acidez del poliéster era de 222.

20 +) compárese E. Müller en Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Tomo XIV/2, Stuttgart 1963, páginas 16 y siguientes.

Conforme al poliéster A fueron preparados los siguientes poliésteres:

Poliéster ácido glicol cantidad en moles
 COOH : OH y/o NH₂

B	ácido adípico	dipropilenglicol	2:1
D	ácido adípico	trimetilol propano	5:3
	ácido octadénico		
O	ácido adípico	hexanodiol-2, 5	2:1
Q	ácido adípico	hexanodiol-1, 6	2:1
R	ácido adípico	tripropilenglicol	4:3, 3
C	ácido adípico	tripropilenglicol	2:1
T	ácido adípico	octadecanodiol-1, 12	2:1
U	ácido adípico	propilenglicol-1, 2 trimetilolpropano	7:5
V	ácido adípico	etilenglicol	9:8
W	ácido adípico	octaetilenglicol	2:1
X-1	ácido adípico/ ácido oleico	trimetilenpropano	5:3
X-2	ánhidrido ftálico	dipropilenglicol	2:1
X-3	ácido adípico	hexametildiamina	
	éster dimetílico de ácido tereftálico	tripropilenglicol	2:1

Poliéster E

5 730 g de ácido adípico (5 moles) son calentados con 480 g de tripropilenglicol (2,5 moles) en 4 horas de 165°C a 210°C. La presión fué reducida mediante una trompa de agua hasta 13 mm Hg. Se destilaron 88 g de agua (en teoría son 90 g). El índice de acidez del poliéster obtenido es de 258 (en teoría es 268).

Poliéster E - 1.

10 100 g del poliéster son mezclados con 9,8 g de ácido glutárico y 9,8 g de hidróxido de sodio sólido.

Poliéster E - 2.

560 g del poliéster son mezclados con 55 g de ácido glutárico y subsiguientemente con 93 g de amoníaco (al 25% en agua) a la temperatura de 60°C.

15 Poliéster E - 3.

43,8 g de poliéster E son mezclados con 26,7 g de ácido glutárico, 19,9 g de hidróxido de sodio y 85 g de agua.

Poliéster C.

20 292 g de ácido adípico (2 moles) y 192 g de tripropilenglicol (1 mol) son calentados en 5 horas de 170°C a 200°C y 68 g de agua (en teoría son 72 g) son eliminados por destilación.

Poliéster C - 1.

25 377 g de poliéster C son mezclados con 44 g de ácido glutárico y 74,5 g de amoníaco (al 25% en agua).

Poliéster F

438 g de ácido adípico (3 moles) y
174 g de hexametildiamina (1,5 moles) son calentados en
15 horas de 150°C a 240°C. Bajo introducción de nitrógeno fueron
5 expulsados 55 g de agua (en teoría son 56 g).

De este poliéster fué preparada una solu-
ción al 6% en 500 g de dimetilformamida, 300 g de agua y 40 g de
amoníaco (al 25% en agua). El pH de la solución era de entre 8 y 9

Poliéster Q -1

10 100 g de poliéster Q son mezclados con 9,8
g de ácido glutárico y 24,3 g de lejía de soda cáustica al 40%.

Poliéster Q-2

467 g de poliéster Q, 61 g de ácido adípi-
co y 93 g de amoníaco (al 25% en agua)

15 Poliéster R - 1.

57 g de poliéster R, 44 g de ácido glutári-
co y 74,5 g de amoníaco (al 25% en agua)

Poliéster S - 1

20 En la mezcla del poliéster S son introdu-
cidos 66 g de ácido glutárico y 64 g de lejía de soda cáustica (al
40%).

Poliéster F - 1

25 50 g de poliéster F, 225 g de metanol,
225 g de agua y 10 g de formaldehido (al 30%), 5 g de hidróxido
de potasio.

Análogamente al poliéster F fueron preparados los siguientes productos:

cantidad en moles aplicada

Poliéster	ácido	glicol	COOH:OH y/o NH ₂	cantidad en moles aplicada
G	éster dimetílico de ácido tereftálico/hidróxido de potasio	éter propilenglicólico de índice de OH = 36	50% en etanol	2:1
H	ácido adípico	glicerina/alcohol estearílico	al 8% en DMF ⁺ isopropanol (1:1)	3:2
I	ácido adípico	bis-hidroxi-etoxi-benceno-1,4/N-metildietanolamina	al 6% en DMF ⁺ (250 g de metil-etilcetona 600 g de DMF)	3:2
K	éster dimetílico de ácido tereftálico/hidróxido de potasio	4,4'-diamino-diciclohexalmetano	al 6% en DMF ⁺ y agua (1:1) con amoníaco a pH 9	3:2
L	ácido adípico	octaetilenglicol	al 35% en agua con lejía de potasa cáustica a pH 8	2:1
M	éster dimetílico de ácido malónico; después de la destilación del metanol, adición de ácido adípico	2-aminoetanol	al 20% en agua y amoníaco	3:2
N	anhídrido ftálico/ácido adípico	etilenglicol/butindiol	disuelto al 40% en DMF ⁺ , pH 6	13:2
P	ácido adípico	trietanolamina	al 30% en amoníaco y agua, pH 8	3:1

⁺) DMF = dimetilformamida.

Poliéster Y.

292 g de ácido adípico (2 moles) y 192 g de tripopilen-glicol (1 mol) son mezclados en un matraz de tres golletes (provistos de un termómetro, de un agitador y de un puente de destilación) y son calentados, mediante un hongo calentador, en media hora hasta 160°C. Al cabo de otra media hora se aumenta la temperatura hasta 200 a 220°C y se la mantiene durante tres horas y media. En este procedimiento se eliminan por destilación 35 g de agua, apoyándose por introducción de dióxido de carbono.

Entonces se interrumpe el calentamiento, se deja enfriar y a 150°C se agregan 275 g de ácido glutárico y 204 g de hidróxido de sodio en 600 g de agua.

Ejemplo 1.

Unos pellejos de ternera depilados, sometidos al encalado y desencalados fueron mezclados a 20°C con 100% de agua. Durante 24 horas se curtió con un 10% y un 30% de poliéster F (producto sólido calculado sobre el peso de los pellejos). Subsiguientemente los cueros fueron lavados durante 10 minutos, descargados y sin engrasamiento colgados y secados. Se formó un cuero blando con una temperatura de encogimiento de 60°C (a 30%).

Ejemplo 1A

Un cuero curtido como usualmente con sales de cromo-(III), fué tratado con 5% de poliéster F en 100% de agua a 40°C durante 2 horas de tiempo de batanado. Subsiguientemente fué engrasado con 2% de aceite de pesuñas sulfonado. Se formó un cuero

blando.

La teñidura con 0,5% de un colorante aniónico resistente a ácidos dió un cuero lleno mejor teñido que el ensayo de comparación (sin poliéster).

5 Análogamente al ejemplo 1A, se hicieron los siguientes ensayos:

<u>Recurtido con poliéster</u>	<u>Resultado</u>
5% de substancia seca H	cuero blando lleno
7% de substancia seca L	cuero blando liso teñido
10 9% de substancia seca M	cuero muy lleno

Ejemplo 2.

Un pellejo de vaca depilado encalado en forma usual (grosor de lámina 3,2 mm) es lavado en la tina de curtido durante 10 minutos a 38°C con un 100% de agua (calculado sobre el peso del pellejo). El baño es descargado. Subsiguientemente se hace el desen- calado sin baño con 3% de cloruro de amonio, 0,7% de bisulfito de sodio y 0,3% de un emulgente comercial a base de éter nonilfenol-polietilenglicólico durante 40 minutos, y se purga bajo adición de 100% de agua a 38°C durante 40 minutos con 0,5% de un agente purgante comercial (pH del baño = 8,0). La sección transversal del pellejo no muestra con fenolftaleína ninguna teñidura en rojo. Luego se lava a 20°C durante 10 minutos con 200% de agua y se descarga bien el baño de lavado.

El piquelado se hace con adición de un 11% de agua. A los 5 minutos de la adición de 3% de sal común se hace el piquelado durante 90 minutos con 0,6% de ácido fórmico (diluido 1:4) y

con 0,25% de ácido sulfúrico (diluído 1:8) (pH = 3,8).

En el baño de piquelado es introducido un 9,78% de una mezcla de curtido pulverulenta que consta de 613 partes en peso de sulfato de cromo básico pulverulento (33% y de basicidad conteniendo un 26% de óxido de cromo, y de 41 partes en peso de ácido glutárico, 134 partes en peso de glutarato de sodio, 69 partes en peso de dolomita, 123 partes en peso de poliéster A y de 20 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno, y la carga es abatanada durante 8 horas. La temperatura final asciende a 45°C, el pH final es de 3,9, el baño residual contiene 0,8 g de Cr_2O_3 /litro.

Después del acabado usual se obtienen cueros con un tacto particularmente suave.

En lugar de ácido glutárico y de glutarato de sodio, en forma correspondiente a este ejemplo fueron aplicados también los ácidos ftálico, tereftálico, adípico y sebácico y sus sales sódicas potásicas o de amonio. En todas los casos resultaron agotamientos de a lo sumo 0,8 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 3.

Pellejos depilados de vaca (no divididos), sometidos al encalado en forma usual, son lavados en la botella de curtido con un 200% de agua a 38°C, calculado sobre el peso de los pellejos, durante 10 minutos. El baño es descargado y subsiguientemente se hace el desencalado durante 60 minutos con 30% de agua a 35°C, 0,15% de ácido fórmico, 4% de cloruro de amonio y 0,8% de bisulfito

de sodio, y el purgado durante 40 minutos con 0,3% de un agente purgante comercial (pH del baño = 8,4). La sección transversal del pellejo deja de mostrar con fenolftaleína una teñidura en rojo.

Pedazos de pellejo depilado correspondientes de un tamaño de aproximadamente 8 x 30 cm, son comparativamente piquelados y curtidos al cromo en un batán como lo describieron E. Komarek y G. Mauthe en "Das Leder" (1961), páginas 285-289, particularmente en la página 287.

100 partes de pellejo de vaca depilado de un pedazo A son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en la forma usual con un 11% de agua en el batán (pH = 3,7). En el baño de piquelado son introducidas 9,78 partes de una mezcla de curtir pulverulenta consistente en 613 partes de sulfato de cromo básico pulverulento (33% de basicidad conteniendo un 26% de óxido de cromo, y en 41 partes en peso de ácido glutárico, 134 partes en peso de glutarato de sodio, 69 partes en peso de dolomita, 123 partes en peso de poliéster B y en 20 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 10 horas. La temperatura final asciende a 40 °C, el agotamiento es de 0,7 g de Cr_2O_3 .

100 partes de pellejo de vaca depilado de un correspondiente pedazo B son piqueladas, como el pedazo A, en el batán. En el baño de piquelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de un 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de trata-

miento de 3 horas, se agregan 3,1 partes de un producto líquido que consta de 935 partes en peso de poliéster C y de 65 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno, y de 0,67 partes de dolomita. El tiempo de curtido es de 10 horas, la temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento es de 0,9 de Cr_2O_3 .

Ejemplo 4.

Unos pedazos de pellejo de vaca depilado (no dividido), sometido al encalado en forma usual, son lavados durante 10 minutos en la botella de curtido con 200% de agua a 38°C, calculado sobre el peso de pedazos de pellejo depilado. El baño es descargado y subsiguientemente se hace el desencalado durante 60 minutos con 30% de agua de 35°C, 0,15% de ácido fórmico, 4% de cloruro de amonio y 0,8% de bisulfito de sodio, y el purgado durante 40 minutos con 0,3% de un agente purgante comercial (pH del baño = 8,4). La sección transversal del pellejo deja de mostrar con fenoltaleña una ténidura en rojo.

100 partes de pellejo depilado de vaca de un pedazo A son piquelados con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con un 11% de agua en el abatán (pH = 3).

En el baño de piquelado son introducidas 3 partes de sulfato de cromo (III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de un 26% de óxido de cromo y 5,8 partes de la mezcla de curtido a continuación descripta.

po de piquelado de una hora, 3 partes de sulfato de cromo (III) básico al 33% en forma de polvo con un contenido de un 26% de óxido de cromo, así como 4,5 partes de poliéster A y 0,67 partes de dolomita son agregadas y abatanadas durante 10 horas. La temperatura final
5 asciende a 40°C, el agotamiento es de 1,9 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 6.

100 partes de pellejo depilado de vaca de un pedazo A tratado previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes
10 de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH= 3,7). En el baño de piquelado son introducidas 3 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de un 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora se aplican 5,8 partes de una mezcla de curtido
15 a continuación descripta. Esta mezcla de curtido consta de 520 partes en peso de sulfato de cromo básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo un 26% de óxido de cromo, así como de 115 partes en peso de dolomita, 140 partes en peso de ácido glutárico y 225 partes en peso de glutarato de sodio. La duración del curtido es de 10 horas.
20 La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,9g. de Cr_2O_3 /litro.

100 partes de pellejo depilado del correspondiente pedazo B son piquelados en el batán como el pedazo A (pH = 3,7).

En el baño de piquelado se introducen 9,78 partes de la mezcla curtiente a continuación descripta. La mezcla de
25

curtido consta de 613 partes en peso de sulfato de cromo básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 41 partes en peso de ácido glutárico, 134 partes en peso de glutarato de sodio, 69 partes en peso de dolomita, 5 123 partes en peso de poliéster X-2 y 20 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 10 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,87 g de Cr_2O_3 /litro.

El análisis de las capas dió para el producto

10 con poliéster los siguientes valores (% de la distribución de cromo):

el graneado	37
la parte media	31
la carne	32

El producto sin poliéster, por otra parte, dió

15 los valores:

el graneado	40
la parte media	29
la carne	31

Ejemplo 7.

100 partes de pellejo depilado de vaca del pedazo A tratadas previamente como en el ejemplo 4 son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7).

100 partes de pellejo depilado de vaca del correspondiente pedazo B son piqueladas como el pedazo A. En el baño de

piquelado son introducidas 9,78 partes de una mezcla pulverulenta de curtido. La mezcla de curtido consta de 613 partes de sulfato de cromo básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 41 partes en peso de ácido glutárico, 5 134 partes en peso de glutarato de sodio, 69 partes en peso de dolomita. 123 partes en peso de poliéster X-1 y de 20 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno.

El tiempo de curtido asciende a 12 horas, el agotamiento a $0,75 \text{ g Cr}_2\text{O}_3 / \text{litro}$.

El cuero muestra un tacto particularmente suave.

Ejemplo 8.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratados previamente como en el ejemplo 3, son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7).

En el baño de piquelado son introducidas 3 partes de un sulfato de cromo (III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora son agregadas 3 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo, así como 4,5 partes de poliéster W y 0,67 partes de dolomita y abatanadas durante 10 horas. La temperatura final asciende a 40°C , el agotamiento a $2,6 \text{ g de Cr}_2\text{O}_3 / \text{litro}$.

El curtido da un cuero muy blando.

Ejemplo 9.

100 partes de pellejo depilado de vaca tra-
tadas previamente como en el Ejemplo 3 son piqueladas con 3 par-
tes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido
5 sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7). En el
baño de piquelado son introducidas 3 partes de un sulfato de cromo-
(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de
26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una
hora, 3 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad)
10 en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo, y 4,5
partes de poliéster O son agregadas y abatanadas durante 5 horas a
40°C. Subsiguientemente, 0,67 partes de dolomita son agregadas y
abatanadas durante 5 horas ulteriores a 40°C.

El agotamiento asciende a 2,0 g de Cr_2O_3 /
15 litro.

El curtido da un cuero muy blando.

Ejemplo 10.

100 partes de pellejo depilado de vaca trata-
das previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes de
20 sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 de ácido sulfúrico en
forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7). En el baño de pi-
quelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico
(33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de
cromo. Al cabo de un tiempo de piquelado de 3 horas, se agregan 3,78

partes de una mezcla de curtido a continuación descripta. La mezcla de curtido consta de 106 partes en peso de ácido glutárico, 347 partes en peso de glutarato de sodio, 177 partes en peso de dolomita, 317 partes en peso de poliéster Q y 53 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 12 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,46 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 11.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratadas previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7). En el baño de piquelado se introducen 6 partes de un sulfato de cromo (III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de piquelado de 3 horas se aplican 3,78 partes de una mezcla de curtido a continuación descripta. La mezcla de curtido consta de 106 partes en peso de ácido glutárico, 347 partes en peso de glutarato de sodio, 177 partes en peso de dolomita, 317 partes de poliéster R y 53 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizados 30 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 12 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,30 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 12.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratadas previamente como en el ejemplo 3, son piqueladas con 3 par-

tes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el bañán (pH=3,7).

5 En el baño de piquelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de 3 horas se aplican 3,78 partes de una mezcla de curtido a continuación descrita. La mezcla de curtido consta de 106 partes en peso de ácido glutárico, 347 partes de 10 glutarato de sodio, 177 partes en peso de dolomita, 317 partes de poliéster T y 53 partes en peso de nonilfenol con el cual están copolimerizado 30 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 12 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,46g de Cr_2O_3 /litro.

15 Ejemplo 13.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratadas previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7). En el 20 baño de piquelado se introducen 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de 3 horas se aplican 378 partes de una mezcla de curtido a continuación descrita. La mezcla de curtido consta de 106 partes en peso de ácido glutárico, 347 partes en peso de glutarato de sodio, 177 partes en peso de do- 25 lomita, 317 partes en peso de poliéster X-3 y 53 partes en peso de no-

nilfenol con el cual están copolimerizados 10 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 12 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,51 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 14.

5

100 partes de pellejo depilado de vaca tratadas previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7). En el baño de piquelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de 3 horas se agregan 2,9 partes de poliéster E-3, 0,67 partes de dolomita y 0,2 partes de nonilfenol con el cual están copolimerizados 80 grupos de óxido de etileno. El tiempo de curtido es de 12 horas. La temperatura final asciende a 40°C, el agotamiento a 0,455 g de Cr_2O_3 /litro.

10

15

Ejemplo 15.

20

100 partes de pellejo depilado de vaca tratadas previamente como en el ejemplo 3, son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en la botella de curtido (pH=3,7).

25

En el baño de piquelado es introducido un 9,78% de una mezcla pulverulenta de curtido que consta de 479 partes en peso de sulfato de cromo básico (33% de basicidad) en for-

ma de polvo conteniendo un 26% de óxido de cromo, así como de
33 partes en peso de ácido glutárico, 108 partes en peso de gluta-
rato de sodio, 55 partes en peso de dolomita, 290 partes en peso
de poliéster W y 17 partes de un emulgente a base de un producto
5 de reacción de isocianato de estearilo con dietanolamina, y la masa
es abatanada durante 16 horas. La temperatura final asciende a 38°C,
el pH final es de 4,3, el baño residual contiene 0,3 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 16.

10 100 partes de pellejo depilado de vaca tra-
tadas previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con sal co-
mún, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en forma usual con 40 partes
de agua en la botella de curtido (pH=4,0).

En el baño de piquelado son introducidas 6 par-
tes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de
15 polvo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora se agregan
en una hora 0,7 partes de carbonato de sodio (disuelto en agua 1:10).
Al cabo de un tiempo de 3 horas, se agregan además 2,9 partes de poliés-
ter E-3 y se sigue abatanando durante 6 horas. La temperatura de cur-
tido asciende a 38°C, el pH final es de 4,35, el baño residual contiene
20 1,47 g Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 17.

Conforme a la Patente francesa No.1.572.572,
fué preparado un producto de condensación de la siguiente composición:
4 moles de ácido salicílico,
25 3 moles de formaldehído

276 g de ácido salicílico,
50 g de agua)
12 g de ácido sulfurico al 100%) mezclados
150 g de formaldehido (30%)

5 Son calentados durante 15 horas a 100°C
con reflujo; se forma un precipitado granuloso que se disuelve con
190 g de lejía de soda caústica al 45%, se ajusta al pH de 6,5, y
se agregan todavía
100 g de agua, y se obtiene una solución clara.

10 Rendimiento: 778 g

Concentración: ~ 50%

15 100 partes de pellejo depilado de vaca trata-
das previamente como en el ejemplo 3 son piqueladas con 3 partes
de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,6 partes de ácido sul-
fúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,7).

20 En el baño de piquelado son introducidas 6
partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) con un
contenido de 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de 2 horas
de tratamiento, se agregan 6 partes del producto de condensación pre-
parado como arriba descripto y 0,67 partes de dolomita y se sigue
abatanando durante otras 10 horas. Temperatura final= 40°C, agota-
miento: 3,0 g de óxido de cromo/litro.

Ejemplo 18.

25 Unos pedazos de pellejo depilado de vaca (no
dividido), sometidos al encalado en forma usual, son lavados en la

botella de curtido durante 10 minutos con 200% de agua a 38°C, calculado sobre el peso de los pedazos de pellejo. El baño es descargado y subsiguientemente los pedazos de pellejo son desescalados con 3,5% de sulfato de amonio y 1% de bisulfito de sodio durante 35 minutos, se agregan 50% de agua a 35°C y 0,2% de ácido fórmico y se sigue desescalando durante 20 minutos y se purga durante 20 minutos con 0,5% de un purgante comercial (pH del baño= 7,9). La sección transversal del pellejo deja de mostrar con fenolftaléina una teñidura en rojo.

10 100 partes de pellejo depilado de vaca de un pedazo A son piqueladas con 3 partes de sal común, 3 partes de ácido poliacrílico, 0,2 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,5).

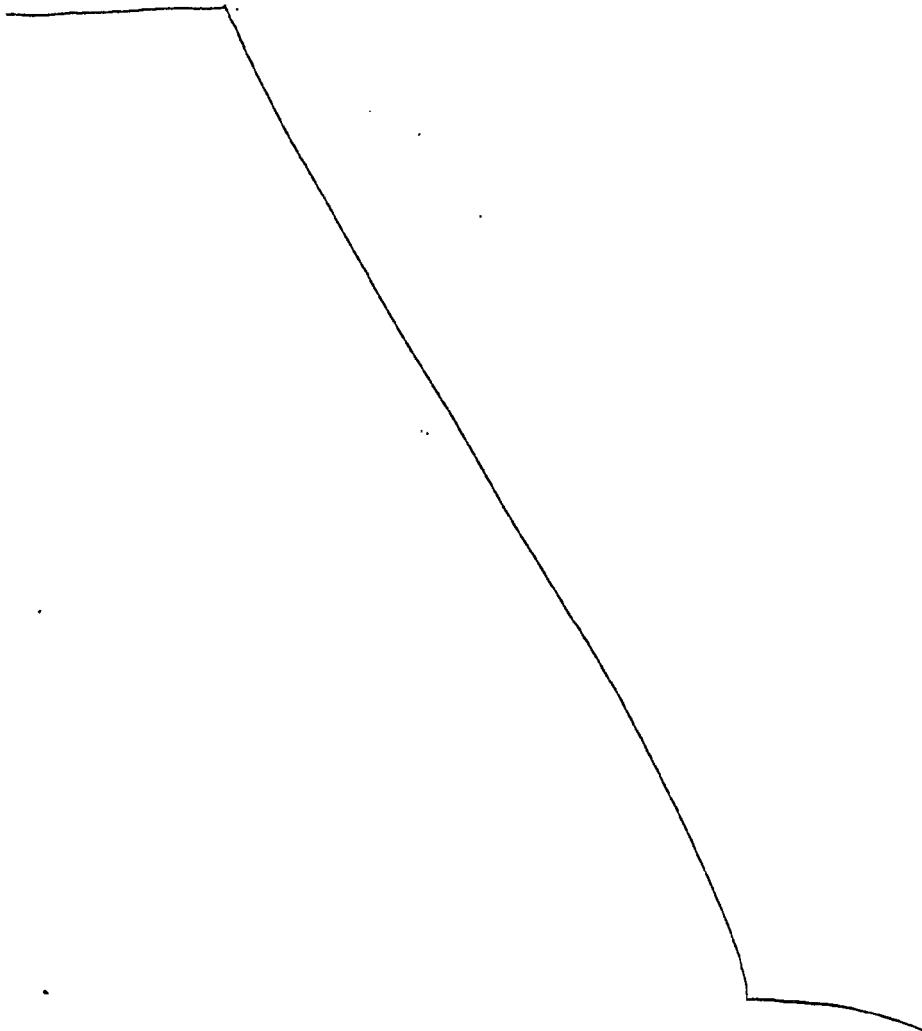
15 En el baño de piquelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo y al cabo de 2 horas de tratamiento en este baño, se agregan todavía 0,67 partes de dolomita y se abatana durante 10 horas. Temperatura final: 40°C, (pH final 4,05). El agotamiento asciende a 0,13 g de Cr_2O_3 /litro.

20 100 partes de pellejo depilado de un pedazo correspondiente B son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,4 partes de ácido sulfúrico en forma usual con 11% de agua en el batán (pH=3,5).

25 En el baño de piquelado son introducidas 6 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en

forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo y al
cabo de 2 horas de tratamiento en este baño se agregan todavía
0,8 partes de ácido glutárico, 1,31 partes de glutarato de sodio,
y 0,67 partes de dolomita y se abatan durante 10 horas. Tempera-
5 tura final = 40°C, pH final: 3,95. El agotamiento asciende a 0,76 g
de Cr O /litro.
2 3

10 Descrita suficientemente la naturaleza del
invento, así como la manera de realizarse en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle
en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para el curtido y/o recurtido de pellejos depilados y/o cueros, con sustancia de actividad curti-
tiente que, en el caso dado, adicionalmente están mezclados
con sales de cromo-(III) y/o ácidos dicarboxílicos o sus sales
y/o emulgentes, así como agentes ligadores de ácido, caracteri-
zado porque, como sustancias de actividad curti-
canta ácidos carboxílicos conteniendo grupos éster y/o grupos
uretano y/o grupos amido.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque las sustancias de actividad curti-
canta un peso molecular de aproximadamente 170 a 30.000, pre-
feriblemente de 310 a 10.000 y tienen por molécula por lo menos
dos grupos carboxilo.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2,
caracterizado porque las sustancias con actividad curti-
canta son aplicadas en una cantidad de aproximadamente 0,1 hasta
100%, calculado sobre el peso de los pellejos.

20 4.- Procedimiento para el curtido y/o recurtido de
pellejos depilados y/o cueros, tal y como queda sustancialmen-
te descrito en la presente Memoria.


Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

10 JUN. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: J. Susseiz Diaz



ME