



19 ES	11 21 22	459659	10 A1
FECHA DE PRESENTACION			
10 JUN. 1977			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 26 429.9	12 de junio de 1976	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para el curtido al cromo de pellejos de animales"		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Wolfgang Bockelmann y Hans Niederprüm		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento para el curtido al cromo de pellejos de animales en presencia de ácidos dicarboxílicos parcialmente esterificados, el cual permite un curtido atravesante total y un agotamiento prácticamente completo de los caldos de cromo.

5

En la producción de cueros curtidos al cromo, usualmente tan solo aproximadamente un 70% hasta un 80% de la cantidad de cromo ofrecida es ligada al cuero; el 20 al 30% restante queda en el baño residual que pueda ser purificado solamente con un gasto grande. Para el mejoramiento del agotamiento del cromo ya se hizo la propoxión de emplear nuevamente para el curtido el baño que queda al final del curtido, bajo adición de nuevas sales de cromo y de repetir este procedimiento a discreción, (compárese por ejemplo B. Schubert y H. Herfeld *Das Leder* 26 (1975), 21). La desventaja de ese procedimiento reside en que, con el transcurso del tiempo, en los caldos se enriquecen en fibras de cuero y sales indeseadas. Además, este procedimiento es también muy complicado en su realización.

10

15

En la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. de Alemania No. 2.424.300 está descrito un procedimiento para el curtido al cromo en el cual el agotamiento del cromo de los baños residuales es considerablemente mejorado realizando el curtido en presencia de ácidos dicarboxílicos alifáticos y observando determinadas condiciones en cuanto a la concentración y al valor del pH.

20

25

Para el mejoramiento y la simplificación de

ese procedimiento, ahora se ha encontrado un procedimiento para la curtiembre al cromo de pellejos animales y/o el recurtido, de cuero con sales de cromo-(III) y agentes ligadores de ácido, que se caracteriza porque se realiza el curtido al cromo en presencia de ácidos dicarboxílicos con 4 a 11 átomos de carbono hidrosolubles parcialmente esterificados e hidrolizables a los ácidos libres o a las sales de estos últimos.

Sorprendentemente se ha demostrado que se aplican los ácidos dicarboxílicos con gran ventaja, no en forma del ácido puro ni en forma de sus sales alcalinas, sino en una forma químicamente modificada que no es capaz de producir una reticulación de las "moléculas de cromo", pero que durante el curtido puede ser transformada en el ácido dicarboxílico "activo".

Mientras que, por ejemplo, los ácidos monocarboxílicos alifáticos ejercen un fuerte efecto formador de complejos (enmascarante) sobre las sales de cromo-(III), les falta enteramente el efecto de reticulación de los ácidos dicarboxílicos; a este efecto, sin embargo, ha de atribuirse el hecho de que sea producido un agotamiento elevado de los baños residuales de curtiembres de cromo. Los ácidos dicarboxílicos, o las amidas de ácido dicarboxílicos parcial o totalmente esterificados no muestra, dentro del margen pH de aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 4,5- que es de interés para el curtido, ningún efecto de reticulación sobre sales de cromo (III), sin duda, en el curtido son completamente inútiles los diésteres de ácidos dicarboxílicos debido a su insolubilidad prácticamente total en

agua y a sus resistencia casi entera a la hidrólisis dentro del margen de pH arriba indicado importante para el curtido. Sin embargo, se mostró que, en contraposición con esto, los ácidos dicarboxílicos tan solo parcialmente esterificados tienen no solamente una suficiente hidrosolubilidad dentro del margen de Ph en cuestión, sino también bajo las condiciones del curtido (desarrollo del pH, condiciones de concentración y temperatura) se hidrolizan con suficiente velocidad y, con esto, liberan lentamente los ácidos dicarboxílicos requeridos para una reticulación de las moléculas de cromo de modo que después del desarrollo del proceso de curtido queda asegurado un agotamiento satisfactorio del cromo de los baños residuales.

Mientras que los semiésteres de ácido dicarboxílico o sus sales alcalinas, bajo las condiciones aplicadas en el curtido se hidrolizan y forman los ácidos carboxílicos libres, sorprendentemente se demostró que soluciones de sales de cromo (III) de actividad curtiente conjuntamente con semiésteres de ácidos dicarboxílicos o sus sales alcalinas permanecen estables por un tiempo prolongado (hasta varias semanas) y que no procede ni una hidrólisis del semiéster del ácido dicarboxílico al ácido dicarboxílico libre, ni una reticulación de las moléculas de cromo-(III) bajo precipitación. Mas bien la solución descrita, debido al efecto formador de complejos del semiéster de ácido dicarboxílico (este actúa como un ácido monocarboxílico alifático), es tan estable que esta solución puede ser secada por pulverización. Los polvos obtenidos son bien hidro-

solubles y, después de la disolución, son enteramente eficaces en la forma descripta para la curtición. No obstante, la aplicación de la mezcla líquida de curtientes conteniendo tanto sales de cromo-(III), como también semiésteres de ácidos dicarboxílicos, aporta ventajas, sobre todo en la dosificación enteramente automática. Por otra parte, en ciertos casos es de ventaja también la aplicación de la formulación de curtiente secada por pulverización, dado que en este caso el curtiente, después de su mezclado con un agente neutralizante de acción lenta, por ejemplo dolomita, puede ser aplicado como "materia curtiente autoneutralizante. El elevado agotamiento del cromo de los baños residuales no es afectado por el hecho de aplicarse el curtiente en forma líquida o sólida.

Como sales de cromo-(III) para el curtido son apropiadas las usuales sales de cromo-(III) aplicables para el curtido al cromo, particularmente sulfatos de cromo-(III), sulfatos básicos de cromo-(III), además sales de cromo-(III) enmascaradas con ácidos orgánicos, por ejemplo 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, 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 de cromo y sulfatos de cromo básicos. 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 son apropiados, por ejemplo dolomita, carbonatos y bicarbonatos alcalinos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinotérreos, óxido de magnesio o sulfito de sodio.

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

Particularmente apropiadas son las mezclas que contienen 10 a 50 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-(III) empleadas, además de la basicidad a la cual estos compuestos de cromo-(III) deben ser conducidos en el desarrollo del curtido, así como de la basicidad y de la cantidad de las sales de cromo-(III) empleadas en el precurtido, y de la cantidad de las sustancias ligadoras de ácido ulteriores eventualmente empleadas concomitantemente en la mezcla.

Los ácidos dicarboxílicos parcialmente esterificados a aplicar según la invención, pueden ser preparados según

métodos en si conocidos. Las siguientes posibilidades de preparación sean mencionadas a título de ejemplo:

- a) por reacción de ácidos dicarboxílicos con diésteres de ácidos dicarboxílicos (comproporcionamiento o reesterificación),
- 5 b) por saponificación directa de los ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos,
- c) por reacción de anhídridos de ácidos dicarboxílicos con alcoholes,
- d) por alcoxilación de ácidosdicarboxílicos.

Como sustancias de partida son apropiadas, como ácidos dicarboxílicos, por ejemplo los ácidos succínico, glutárico, adípico, maleico, fumárico, aspártico, glutámico, ftálico, tereftálico.

Como alcoholes entran en consideración, a título de ejemplo, las siguientes sustancias: metanol, etanol, iso- y n-propanol, iso- y n-butanol, alcohol iso y n-amílico, glicol, glicierina, propilenglicol, butilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritrita.

Para la realización del procedimiento según la invención son aplicados pellejos depilados desescalados y piquelados en forma en si conocida. El curtido al cromo procede preferiblemente en el baño de piquelado; el volumen del baño asciende a lo sumo a un 100%, preferiblemente un 10 hasta un 50%, particularmente a un 20 hasta un 30%, calculado sobre el peso de los pellejos.

Las sales de cromo-(III) requeridas para

el curtido son aplicadas en una cantidad de un 1,0 a 2,5% de Cr_2O_3 ,
preferiblemente de un 1,5 a 1,8% de Cr_2O_3 y de particular preferen-
cia de un 1,5 a 1,6% de Cr_2O_3 , calculado sobre el peso de los pelle-
jos. La adición de las mezclas de curtiente al baño de curtido, es
5 efectuada en forma de polvo, como solución, o como suspensión. Los
componentes de las mezclas reivindicadas se agregan, de preferencia
conjuntamente. De estos componentes pueden ser agregados también
tan sólo algunos conjuntamente, pero también cada uno individualmen-
te. Si se agregan las sales de cromo-(III) por si solas, conveniente-
10 mente se las agrega primeramente.

La temperatura durante el curtido, está
entre aproximadamente 25 a 45^o, siendo la temperatura, en la mayo-
rfa de los casos, más baja en el comienzo del curtido.

En una forma de realización especial, la
15 cantidad total de la sal de cromo-(III) por si sola se hace actuar hasta
que los pellejos estén curtidos ya sobre toda la sección transversal; los
componentes restantes son aplicados luego en forma de polvo en mezcla
entre sí o como solución o suspensión acuosa.

En el curtido los semiésteres de ácidos di-
20 carboxílicos son aplicados en una cantidad de 0,5 a 2,0 moles por mol
de Cr_2O_3 , preferiblemente en una cantidad de 1,3 a 1,8 moles por mol
de Cr_2O_3 , particularmente en una cantidad de 1,5 a 1,60 moles por mol
de Cr_2O_3 .

El curtido es realizado de modo tal que al
25 final del curtido el baño muestra un pH de por lo menos 3,6, particular-

mente de 3,9 a 4,5.

El mérito del procedimiento según la invención reside sobre todo porque, en contraposición con los procedimientos de curtido hasta ahora conocidos, para lograr un agotamiento elevado el desarrollo del curtido es considerablemente simplificado al poder ser empleadas las mezclas curtientes en forma líquida o como sustancias secadas por pulverización acabadamente formuladas y, por esto, uniformes. Así resulta, entre otras, la ventaja de una aplicación más cómoda (por ejemplo una dosificación automática).

Con este modo operativo se logran agotamientos particularmente elevados del baño de curtido, sin que la calidad de los cueros sea desventajosamente afectada en la realización del procedimiento de curtido en escala industrial. Se obtienen baños residuales con un contenido de Cr_2O_3 menor de 1g/litro.

En base a los siguientes ejemplos el procedimiento según la invención es explicado todavía más detalladamente (Las indicaciones "partes" y "%" se refieren a "partes en peso" y "% en peso").

a) Preparación de los semiésteres aplicados según la invención

1. Preparación de los semiésteres o sus sales según el procedimiento de reesterificación (comproporcionamiento)

123 g de una mezcla técnica de ácido glutárico (1 mol, composición del ácido: 50% de ácido glutárico, 30% de ácido succínico, 20% de ácido adípico) son calentados conjuntamente con 174 g de una mezcla técnica de éster dimetílico de ácido glutárico [1,15 moles

del llamado "Ester AGS", (éster de los ácidos adípico o glutárico, succínico); proporciones de los ácidos dicarboxílicos como en la mezcla técnica de ácido glutárico 7 y 11 ml. de HCl 2-normal a una temperatura de 180°C y son mantenidos a esta temperatura durante 30 minutos. El producto obtenido después del enfriamiento es hidrosoluble y contiene predominantemente los semiésteres de los ácidos dicarboxílicos arriba indicados al lado de pequeñas cantidades de los ácidos dicarboxílicos libres.

Sal sódica del semiéster.

137 g del semiéster (1 mol) son diluidos con el mismo volumen de metanol (aproximadamente 3 moles) y la solución entonces es mezclada con una solución de 40 g de NaOH (1 mol) en 180 ml de metanol. Después del calentamiento hasta la ebullición (con reflujo) y del subsiguiente enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la sal sódica precipitada es recogida por succión y secada.

Sal de magnesio del semiéster.

137 g del semiéster (1 mol) son diluidos con el mismo volumen de metanol (aproximadamente 3 moles), y entonces a la mezcla son agregados 40,3 g de óxido de magnesio (1 mol) bajo agitación fuerte. Ni bien haya reaccionado el óxido de magnesio la solución es concentrada en el evaporador de rotativo hasta sequedad.

2. Preparación de sales de semiésteres a partir de ésteres dialquílicos.

de ácidos dicarboxílicos por saponificación directa.

151 g de éster de AGS de la composición
arriba indicada son diluidos con 100 ml de metanol (aproximadamente
2,5 moles) y, después del calentamiento a 80°C (con reflujo), se ha-
5 cen reaccionar con 52 g de NaOH (1.3 moles) en 195 ml de metanol
(aproximadamente 5 moles), siendo instilada la solución metanólica
de NaOH dentro de 45 minutos bajo reflujo. Luego se mantiene la mez-
cla todavía durante una hora más a la temperatura de reacción y enton-
ces se deja enfriar hasta la temperatura ambiente. La sal sódica
10 del semiéster de AGS precipitada es recogida por succión fuerte y
secada; el filtrado es concentrado por evaporación y el residuo es
también secado.

En forma correspondiente son preparadas
también las siguientes sales alcalinas de los semiésteres alquílicos
15 de ácidos dicarboxílicos:

Semiéster metílico del ácido glutárico, sal sódica

Semiéster metílico del ácido glutárico, sal potásica

Semiéster metílico del ácido adípico, sal sódica

Semiéster etilglicólico del ácido tereftálico, sal sódica.

20 3. Preparación de los semiésteres o sus sales según el procedimien-
to del anhídrido de ácido.

100 g de anhídrido de ácido succínico (1
mol) son calentados con 80 ml de metanol (2 moles) durante 2 horas
con reflujo. Al cabo de este tiempo el anhídrido se disolvió y reaccio-
25 nó con el metanol para formar el semiéster. Después de la elimina -

ción del metanol por destilación el semiéster metílico del ácido succínico puede ser separado por destilación en el vacío de una bomba de aceite a 0,5 - 0,1 mm Hg.

Para la preparación de la sal sódica,

- 5 132 g del semiéster (1 mol) son disueltos en 80 ml de metanol (2 moles) y, después del calentamiento (reflujo), se destila dentro de 1 hora una mezcla de 40 g de NaOH (1 mol) en 180 ml de metanol. Subsiguientemente se agita todavía durante 2 horas más bajo reflujo y entonces se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente.
- 10 Después de la eliminación del metanol en exceso por evaporación en el evaporador rotativo el residuo es lavado con éter, y subsiguientemente es secado.

En forma correspondiente se obtienen también los siguientes preparados:

- 15 Semiéster metílico del ácido maleico, sal sódica
semiéster metílico del ácido glutárico, sal sódica
semiéster metílico del ácido glutárico, sal de magnesio
semiéster etílico del ácido glutárico, sal sódica
semiéster isopropílico del ácido glutárico, sal sódica
- 20 semiéster metílico del ácido ftálico, sal sódica.

4. Preparación de los semiésteres o sus sales por alcoxilación de los ácidos dicarboxílicos

- 25 123 g del ácido glutárico técnico de la composición arriba indicada (1 mol) son calentados hasta una temperatura mayor que el punto de fusión (110-115°C). Entonces 58 g

de óxido de propileno (1 mol), mediante un embudo de goteo y un tubo de entrada, son introducidos en la masa fundida bajo agitación dentro de 2 horas. Luego se agita todavía durante otras 2 horas a 115°C y subsiguientemente se enfría hasta la temperatura ambiente.

5 Para la preparación de la sal sódica del semiéster propilenglicólico de AGS el semiéster líquido es mezclado con 50 ml de metanol; la mezcla es calentada hasta el reflujo y una solución de 40 g de NaOH (1 mol) en 180 ml de metanol es instilada dentro de una hora. Luego la mezcla de reacción es calentada toda-
10 vfa durante 2 horas más con reflujo y subsiguientemente es enfriada hasta la temperatura ambiente. Después de la eliminación del metanol en exceso por evaporación en el evaporador rotativo el residuo es lavado con éter y subsiguientemente es secado.

15 En forma correspondiente, con el empleo de óxido de etileno en lugar de óxido de propileno, se prepara la sal sódica del semiéster etilenglicólico de AGS (semi-éster β -hidroxi-etílico de AGS).

5. Preparación de los curtientes de cromo conteniendo según la invención semiésteres de los ácidos dicarboxílicos.

20 300 g de una solución de sulfato de cromo (33% de basicidad) conteniendo un 15% de Cr_2O_3 (=0,3 moles de Cr_2O_3), son diluidos con 500 ml de agua, y bajo agitación permanente a la temperatura ambiente se agregan 62 g (=0,45 moles) del semi-éster metílico de AGS preparado según el método arriba descripto.
25 Luego, dentro de 1 hora y bajo agitación, se introducen 25 g (=0,23

moles de carbonato de calcio (contenido de $\text{CaCO}_3 = 93,6\%$) y subsiguientemente se agita todavía durante 3 horas más; entonces la mezcla, por filtración, es separada del yeso precipitado. Después del reposo durante la noche la solución es secada por pulverización. Se obtiene un polvo de color verde grisáceo que se disuelve en agua prácticamente sin dejar residuo. El contenido de Cr_2O_3 asciende a un 24,7%.

De igual manera se produce un curtiente de cromo pulverulento con el semiéster metílico del ácido glutárico químicamente puro (preparado según el método arriba descrito a partir de anhídrido de ácido glutárico y de metanol).

Ejemplo 1

Dos mitades correspondientes de un pellejo depilado: de vaca que fueron sometidas al encalado en la forma usual (grosor de lámina de división = 3,2 mm), son piqueladas y curtidadas al cromo comparativamente en la tina de curtido.

100 partes en peso de una mitad A son lavadas en la tina de curtir con 300 partes en peso (calculadas sobre el peso de pellejo depilado) de agua de 38°C durante 10 minutos y el baño es descargado. Subsiguientemente se desencala en 50% de agua a 35°C con 1,5% de cloruro de amonio, 1,5% de sulfato de amonio y 0,3% de bisulfito de sodio durante 20 minutos y entonces se purga durante 40 minutos con 0,7% de un purgante corriente en el comercio (pH del baño = 8,7). La sección transversal ya no muestra con fenolftaleína ninguna teñidura de rojo. Subsiguientemente se enjuaga

con agua a 20°C durante 10 minutos y se descarga el agua de enjuague hasta un baño restante de un 30%. A los 5 minutos de la adición de 4,5% de sal común se hace el piquelado con 0,65% de ácido fórmico (diluido 1:5) y 0,25% de ácido sulfúrico (diluido 1:10) durante 60 minutos (pH = 3,6).

En el baño de piquelado se introduce un 3,0% de un sulfato de cromo-(III) (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 se agrega un 5,8% de la mezcla de curtido a continuación descrito, y se sigue batanando durante 8 horas. La mezcla de curtido consta de 520 partes en peso de sulfato de cromo básico pulverulento (33% de basicidad) conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 115 partes en peso de dolomita, de 140 partes en peso de ácido glutárico, de 225 partes en peso 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, correspondiente a un agotamiento del 98,9 %.

100 partes en peso de la correspondiente mitad B de pellejo que fué tratada previamente y piquelada de la misma manera que la mitad A, son mezcladas en el baño de piquelado con 9 partes en peso de una mezcla pulverulenta de curtido de la composición a continuación detallada y son batanadas ulteriormente durante 8 horas. La mezcla de curtido, consta de 670 partes en peso de un sulfato de cromo básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo así como de 73 partes

en peso de dolomita y de 257 partes en peso de la sal sódica del semiéster metílico del ácido glutárico técnico.

5 La temperatura final asciende a 45 °C, el baño residual contienen 0,7 g de Cr_2O_3 /litro, correspondientes a un agotamiento del 98,5%. También sin precurtido, en esta forma de trabajar, se obtiene un cuero de una calidad enteramente satisfactoria con un buen agotamiento del cromo del baño residual. En comparación con la correspondiente mitad de pellejo de vaca A, en la calidad del cuero no puede constatarse ninguna diferencia.

10 Ejemplo 2.

15 100 partes de un pellejo de pilado de vaca, desencalado y purgado como en el Ejemplo 1 (grosor de lámina de división = 3,2 mm) son piquelados en la botella de curtido con 20 partes de agua de 25°C, 4,5% de sal común y 0,6% de ácido sulfúrico (1:10) durante 60 minutos (pH = 3,7). En el baño de piquelado son introducidas 9,38 partes de una mezcla de curtido a continuación descripta. La mezcla de curtido consta de 661 partes de sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, de 73 partes de dolomita y de 266 partes de 20 la sal sódica del semiéster metílico del ácido glutárico. El tiempo de curtido asciende a 10 horas, la temperatura final asciende a 38°C, el contenido de cromo del baño residual de materia curtiente asciende a 0,4 g de Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 3

25 100 partes de pellejo de vaca, tratado previamente como en el Ejemplo 2, son piqueladas con 4,5 partes

de sal común, 0,6 partes de ácido sulfúrico (1:10) y 20 partes de agua en la botella de curtido (pH = 3,7). En el baño de piquelado son introducidas 6,2 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo con un contenido de 26% de óxido de cromo

5 Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora, se agregan 3 partes de una mezcla de curtido a continuación descrita y se sigue curtiendo todavía durante 7 horas más. La mezcla de curtido, consta de 223 partes de dolomita y 777 partes de la sal sódica del semiéster metílico del ácido glutárico técnico. La temperatura final del curtido asciende a 38°C. El contenido de cromo del baño residual de materia curtiente asciende a 0,2 g de Cr_2O_3 / litro.

Ejemplo 4.

15 1000 partes de pellejo depilado de vaca, tratado previamente como en el ejemplo 2, son piqueladas con 45 partes de sal común, 6 partes de ácido sulfúrico (1:10) y 200 partes de agua en la botella de curtido (pH = 3,7). En el baño de piquelado son introducidas 72 partes de una mezcla de curtido a continuación descrita y el curtido es continuado durante 8 horas. La mezcla de curtido es preparada como sigue: A 554 partes de una lejía de sulfato de cromo-(III) básica (33% de basicidad) con un contenido de 15,6% de Cr_2O_3 se agregan 278 partes de agua y 125 partes de semiéster metílico de ácido glutárico y entonces se agregan 43 partes de carbonato de calcio, y al cabo de una hora se separa por filtración el yeso

20

25

precipitado. La solución filtrada es secada por pulverización y 91 partes del polvo secado por pulverización son mezcladas con 9 partes de dolomita. La temperatura final del curtido asciende a 38°C; el baño residual de la materia curtiente contiene 0,6 g de

5 Cr_2O_3 /litro.

Ejemplo 5.

Pellejos depilados de vaca (no divididos en láminas) que fueron sometidos al encalado en forma usual, son lavados en la botella de curtido durante 10 minutos con 200% de agua de 38°C, calculado sobre el peso de los pellejos depilados. El baño es descargado y subsiguientemente los pellejos son desencalados con 30% de agua de 35°C, 0,15% de ácido fórmico (1:6), 4% de cloruro de amonio y 0,8% de bisulfito de sodio durante 60 minutos, y entonces son purgados con 0,3% de un purgante corriente en el comercio (pH del baño = 8,4). La sección transversal del pellejo depilado no muestra con fenolftaleína ninguna tñidura de rojo.

Unos pedazos correspondientes de pellejo depilado de un tamaño de aproximadamente 8 x 30 cm, son piquelados y curtidos al cromo comparativamente en un batán como la describieron E. Komarek und G. Mauthe en "Das Leder", 12 (1961), pag.285-289, particularmente en la página 287,

100 partes de pellejo depilado de vaca de un pedazo A son piqueladas con 3 partes de sal común, 0,7 partes de ácido fórmico y 0,5 partes de ácido sulfúrico en la 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 se agregan 5,8 partes de la mezcla de materia curtiente a continuación descrita. El tiempo de curtido asciende a 8 horas, la temperatura final a 40°C, el agotamiento a 0,6 g de Cr_2O_3 /litro.

La mezcla de curtido contiene 520 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo; 140 partes de ácido glutárico, 225 partes de glutarato de sodio y 115 partes de dolomita.

100 partes de pellejo depilado de vaca del correspondiente pedazo B son piqueladas como el pedazo A en el batán. En el baño de piquelado se introduce 7 partes de la mezcla de curtido descrita en el ejemplo 4, y subsiguientemente se sigue batanando todavía durante 9 horas. La temperatura final es de 40°C, el agotamiento asciende a 0,9 g de Cr_2O_3 /litro.

El pedazo de cuero B curtido con el producto conteniendo el semiéster muestra un curtido atravesante más rápido que el pedazo A curtido con el producto conteniendo ácido glutárico / glutarato de sodio.

Ejemplo 6.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratado previamente como en el ejemplo 2 (grosor de lámina de división = 3,2 mm) son piqueladas con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido

fórmico en la forma usual con 20 partes de agua en la botella de curtido (pH = 3,6. En el baño de piquelado se introducen 10 partes de una mezcla de curtido, a continuación descripta.

5 La mezcla de materia curtiente contiene: 625 partes de un sulfato de cromo -(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo; 69 partes de dolomita y 306 partes de la sal sódica del semiéster propilenglicólico del ácido glutárico técnico. Tiempo de curtido: 8 horas, temperatura final: 38° C. El baño residual contiene 0,2 g de Cr_2O_3 /litro.

10 Ejemplo 7.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratado previamente como en el ejemplo 2 (grosor de lámina de división = 3,2 mm) son piqueladas con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en la forma usual con 20 partes de agua en la botella de curtido (pH = 3,7). En el baño de piquelado se introducen 9,6 partes de una mezcla de curtición a continuación descripta. La mezcla de materia curtiente consta de 645 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, de 71 partes de dolomita y de 284 partes de la sal sódica del semiéster metílico del ácido adípico. El tiempo de curtido asciende a 9 horas, la temperatura final a 38° C. El baño residual contiene 0,3 g de Cr_2O_3 /litro.

15

20

Ejemplo 8.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratado previamente como en el ejemplo 2, son piqueladas con sal

25

común, ácido sulfúrico y/o ácido formico en la forma usual con 80 partes de agua en la botella de curtido (pH= 3,6). En el baño de piquelado se introducen 9,8 partes de una mezcla de curtido, a continuación descripta. La mezcla de materia curtiente consta de un sulfato de cromo-
5 (III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 70 partes de dolomita y de 300 partes de la sal sódica del semiéster isopropílico del ácido glutarico. El tiempo de curtido asciende a 9 horas, la temperatura final a 38°C. El baño residual contiene 0,5.g de Cr_2O_3 .
10

Ejemplo 9.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratato previamente como en el Ejemplo 2 son piqueladas con 20 partes de agua, 4,5 partes de sal común y 0,6 partes de ácido sulfúrico (1:10) durante una hora en la botella de curtido (pH = 3,8). En el baño de piquelado se introducen 3 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo. Al cabo de un tiempo de tratamiento de una hora se agregan 6 partes de una mezcla de curtido a continuación descripta y se sigue batanando durante 8 horas. La mezcla de curtido consta de 516 partes de un sulfato de cromo-
20 (III) básico 33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 114 partes de dolomita y de 370
25

partes de la sal de magnesio del semiéster metílico del ácido glutárico técnico. La temperatura final asciende a 38°C; el baño residual contiene 1,2 g de Cr_2O_3 /litro (agotamiento = 98,0%).

5 Ejemplo 10.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratado previamente como en el ejemplo 2 son piqueladas en la forma usual con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico y 20 partes de agua en la botella de curtido. En el baño de piquelado se introducen 10,2 partes de la mezcla de curtido a continuación descrita. La mezcla de materia curtiente consta de 610 partes de un sulfato de cromo-(III) básico (33% de basicidad) en forma de polvo conteniendo 26% de óxido de cromo, así como de 67 partes de dolomita y de 323 partes de la sal potásica del semiéster metílico del ácido tereftálico. El tiempo de curtido asciende a 8 horas, la temperatura final es de 38°C, el baño residual contiene 0,2 g de Cr_2O_3 /litro.

15

Ejemplo 11.

100 partes de pellejo depilado de vaca tratado previamente como en el ejemplo 2 son piqueladas con sal común, ácido sulfúrico y/o ácido fórmico en la forma usual con 10 partes de agua en la botella de curtido (pH = 3,6). En el baño de piquelado se introducen 16,5 partes de una mezcla líquida de materia curtiente que contiene 9,45% de óxido de cromo y 13,5% del semiéster metílico del ácido glutárico. Al cabo de un tiempo

20

25

de tratamiento de 2 horas se agregan 3,8 partes de una solución saturada de bicarbonato de sodio (conteniendo 7,9% de NaHCO_3); al cabo de un tiempo de tratamiento de otra hora se agregan otras 3,8 partes de la solución saturada de bicarbonato de sodio. Entonces se sigue curtiendo todavía durante 5 horas más. La temperatura final es de 38°C , el baño residual contiene 0,4 g de Cr_2O_3 /litro.

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para el curtido al cromo de pellejos de animales, depilados eventualmente pi-
quelados y/o para el recurtido de cueros con sales de
cromo-(III) así como con agentes ligadores de ácido,
caracterizado porque el curtido al cromo se efectúa en
presencia de ácidos dicarboxílicos de 4 a 11 átomos
de carbono hidrosolubles, parcialmente esterificados
e hidrolizables a los ácidos libres o sus sales.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los ácidos dicarboxílicos parcial-
mente esterificados se aplican en una cantidad de aproxi-
madamente 0,5 a 2 moles, preferiblemente de 1,3 a 1,8
moles por mol de Cr_2O_3 .

15 3.- Procedimiento para el curtido al cromo
de pellejos de animales, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 24 hojas escritas a
máquina por una sola cara.

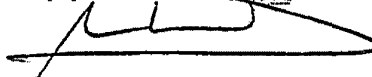
10 JUN. 1977

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. M. GOMEZ AGERO Y POMBO

p. p. Firmado: J. Suarez Diaz



mCe