

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	89240		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 6 MAR. 1980		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO			32 FECHA			33 PAIS		
P 29 08 967.6			7 de marzo de 1.979			Rep.Federal Alemana		
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
		C14C 3/06						
64 TITULO DE LA INVENCION								
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CURTIENTES AL CROMO ESTABLES AL ENVEJECIMIENTO.								
71 SOLICITANTE (S)								
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE								
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.								
72 INVENTOR (ES)								
Herbert Knopf		Heinrich Sparkäs		Wolfhard Luck				
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE								
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.								

La presente invención se refiere especialmente a curtientes al cromo estables al envejecimiento, cuya solubilidad en agua se mantiene también durante largos periodos de tiempo.

5 Es conocido el emplear curtientes de cromo pulverulentos con un contenido en formiato de unos 2 moles/mol de Cr_2O_3 y una basicidad de aproximadamente un 50 % para curtir pellejos animales y pieles (véase, por ejemplo, H. Erdmann, "Das Leder", 16 (1965), página 262). Los curtientes
10 tes de esta clase se caracterizan por una acción curtidora suave y una buena absorción de los tintes, en los cueros preparados con ellos. Se disuelven fácilmente en agua pero pierden esta propiedad al ser almacenados prolongadamente. Esto es desventajoso para la aplicación práctica, ya que
15 los curtientes al cromo por regla general se introducen sin disolución previa, en forma pulverulenta, en las tinas de teñido. Los curtientes de la clase mencionada almacenados durante largo tiempo se disuelven entonces frecuentemente en forma demasiado lenta o solo en forma incompleta en el
20 tiempo disponible para el curtido. Esto puede resultar en un retraso en el curtido o en la formación de manchas debido a las partículas que han quedado sin disolver sobre los cueros curtidos, reduciéndose así el valor de mercado del cuero así producido.

25 Se ha descubierto ahora que los curtientes al cro-

mo pulverulentos con un contenido en formiato de 1,8 - 2,6 moles/mol de Cr_2O_3 y una basicidad de como mínimo un 42 %, preferentemente aproximadamente un 50 %, que antes del secado se ajustaron a un contenido en sulfato de como mínimo 1,8 moles de $\text{SO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ y después se secaron por pulverización, mantienen su solubilidad, también después de un almacenamiento prolongado.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, curtientes al cromo secados por pulverización, estable al envejecimiento, con un contenido en formiato de aproximadamente 1,8 - 2,6 moles/mol de Cr_2O_3 y una basicidad de como mínimo un 42 %, que se caracterizan porque muestran un contenido en sulfato de como mínimo 1,8 moles de SO_3/Mol de Cr_2O_3 .

Los curtientes al cromo pulverulentos conocidos, ya mencionados al principio, con un contenido en formiato de unos 2 moles/mol de Cr_2O_3 y una basicidad de aproximadamente un 50% presentan solo un contenido en sulfato de aproximadamente un 1,6 moles de SO_3/Mol de Cr_2O_3 .

Sorprendentemente se ha demostrado que este incremento del contenido en sulfato antes de secar por pulverización mantiene la solubilidad de estos productos, también después de un almacenamiento prolongado.

La obtención de los productos reivindicados se efectúa según procedimientos en sí conocidos (véase, por ejemplo, Ullmann, *Enz. der Techn. Chemie*, 4, edición 1975,

tomo 9, páginas 614 - 615). Así se pueden ajustar los curtientes al cromo conocidos con un contenido en formiato de aproximadamente 2 moles de formiato/mol de Cr_2O_3 con un contenido de sulfato de aproximadamente 1,6 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 antes de secar por pulverización a un contenido en sulfato de como mínimo 1,8 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 y después secar por pulverizado. Pero también se puede partir directamente de curtientes de cromosulfato y un contenido en formiato de 1,8 - 2,6 moles de formiato/Mol de Cr_2O_3 y ajustar un contenido en sulfato de como mínimo 1,8 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con, por ejemplo, ácido fórmico, formiato sódico o formiato cálcico bajo correspondiente ajuste de la basicidad según las vías usuales.

Las propiedades curtidoras de los curtientes según la presente invención no se diferencian de aquellas de los curtientes enmascarados con formiato conocidos con un contenido en sulfato más reducido. Por lo tanto la aplicación de los curtientes de la presente invención se puede realizar en la forma usual. Los curtientes de la presente invención se pueden emplear como tales, o, sin embargo, también en mezcla con medios de basificación, tales como óxido de magnesio, hidrogenocarbonato sódico o dolomita y/o con otros agentes enmascadores, tales como por ejemplo, sales de ácidos dicarboxílicos.

Especialmente adecuados son los curtientes al cro-

mo según la presente invención para un procedimiento de cur-
tido en el que mediante curtido previo de las pieles en
bruto decapadas con sales de cromo (III) y terminación del
curtido con sales de cromo (III) y medios ligadores de áci-
do se logra una completa extracción de los caldos de cromo.
Aquí asciende la cantidad de óxido de cromo ofertada en
total aproximadamente a un 1,0 hasta 1,8 %, referido al
peso de las pieles en bruto, y el curtido se efectúa con
una longitud de flota ≤ 100 % (asimismo referido al peso de
las pieles en bruto) y hasta un pH final de $\geq 3,6$.

Los curtientes al cromo pulverulentos, especial-
mente valiosos para la práctica de la fabricación de cueros,
con una estabilidad al almacenamiento especialmente buena
con respecto a su solubilidad en agua contienen aproxima-
damente 1,8 - 2,4 moles de formiato/mol de Cr_2O y 1,8 - 2,8
moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de 48 - 52 %.

La invención se explica con más detalle a base
de los ejemplos a continuación. Los porcentajes se refieren
en las composiciones a % en peso.

20

Ejemplo 1

5.000 kg de lejía de cromosulfato con un conte-
nido de un 11 % de Cr_2O_3 , un 14,4 % de SO_3 , un 11,2 % de
 Na_2O y un 6,8 % de ácido fórmico se secan en un secador
pulverizador a 200°C de temperatura de entrada y 90°C de

temperatura de salida. El producto secado contiene un 21,5 % de Cr_2O_3 , un 13,3 % de ácido fórmico (2,0 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 2,5 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 50 %. El residuo sin disolver asciende en la comprobación inmediata a un 0 % y después de 30 días de envejecimiento rápido a un 1,0 %.

En comparación con esto se encuentra en un producto con un 30 % de Cr_2O_3 , un 20 % de ácido fórmico (2,2 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3), un 1,57 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 y una basicidad de un 50 %, secado bajo las mismas condiciones como arriba el residuo sin disolver en la comprobación inmediata en un 1 % y después de 30 días de envejecimiento rápido en un 24 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se realizan como se describe a continuación. El producto secado se almacena encerrándole en un armario secador a 50°C durante un periodo de 30 días. Para comprobar la solubilidad se mezclan 20 g del producto fresco, o bien del producto así envejecido, con 200 cc de agua y se disolver agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Después se determina en peso el residuo por filtración a través de un filtro de succión.

Ejemplo 2

2,2 kg de lejía de cromosulfato con un contenido de un 13 % de Cr_2O_3 , un 12,6 % de SO_3 , un 6,4 % de Na_2O y

un 8,7 % de ácido fórmico se secan en un secador por pulverización a una temperatura de entrada de 190°C y una temperatura de salida de 120°C. El producto secado contiene un 28 % de Cr_2O_3 , un 18,7 % de ácido fórmico (2,2 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 1,85 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 50 %. El residuo sin disolver asciende, bajo comprobación inmediata, a un 0 % y después de 30 días de envejecimiento rápido a un 2 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se realizan como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

2,2 kg de lejía de cromosulfato con un contenido de un 12 % de Cr_2O_3 , un 13,3 % de SO_3 , 7,2 % de Na_2O y 7,9 % de ácido fórmico se secan en un secador pulverizador a 190°C de temperatura de entrada y 110°C de temperatura de salida.

El producto secado contiene un 26,4 % de Cr_2O_3 , un 17,4 % de ácido fórmico (2,2 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 2,1 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 50 %. El residuo sin disolver asciende, bajo comprobación inmediata, a un 0 %, después de 30 días de envejecimiento rápido a un 0,2 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se efectúan como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

2,2 kg de lejía de cromosulfato con un contenido de un 11,1 % de Cr_2O_3 , un 12,2 % de SO_3 , un 8,2 % de Na_2O y 7,3 % de ácido fórmico se secan en un secador pulverizador a 190°C de temperatura de entrada y 110°C de temperatura de salida.

El producto secado contiene un 24,4 % de Cr_2O_3 , un 16 % de ácido fórmico (2,2 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 2,4 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 50 %. El residuo sin disolver asciende, en comprobación inmediata, a un 0 % y después de envejecer rápidamente durante 30 días a un 0,3 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se realiza como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

2,5 kg de lejía de cromosulfato con un contenido de un 8,1 % de Cr_2O_3 , un 12,3 % de SO_2 , un 11,4 % de Na_2O y un 4,4 % de ácido fórmico se secan en un secador pulverizador a 190°C de temperatura de entrada y 120°C de temperatura de salida.

El producto secado contiene un 20,5 % de Cr_2O_3 , un 11,2 % de ácido fórmico (1,8 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 2,9 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 50 %. El residuo sin disolver asciende, al comprobar inmediatamente a un 0 % y después de 30 días de envejeci-

miento rápido a un 0,1 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se efectúan como descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 6

5 2,5 kg de lejía de cromosulfato con un contenido de un 7,8 % de Cr_2O_3 , un 11,9 % de SO_3 , un 11,9 % de Na_2O y un 4,7 % de ácido fórmico se secan en un secador pulverizador a 190°C de temperatura de entrada y 120°C de temperatura de salida.

10 El producto secado contiene un 20 % de Cr_2O_3 , un 12 % de ácido fórmico (2,0 moles de ácido fórmico/mol de Cr_2O_3) y 2,9 moles de SO_3 /mol de Cr_2O_3 con una basicidad de un 54 %. El residuo sin disolver asciende al comprobar inmediatamente a un 0 % y después de envejecer rápidamente
15 durante 30 días a un 0,1 %.

El envejecimiento rápido y la comprobación de la solubilidad se efectúan como descrito en el ejemplo 1.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de curtientes al cromo estables al envejecimiento, secados por pulverización, pulverulentos, con un contenido en formiato de aproximadamente 1,8 - 2,6 moles de formiato/mol de Cr_2O_3 y una basicidad de como mínimo un 42%, caracterizado porque comprende ajustar su contenido en sulfato en, como mínimo, 1,8 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 .

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se ajusta la basicidad de curtiente a aproximadamente a un 50%.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se ajusta el contenido en sulfato entre 1,8 y 2,8 moles de SO_3 /Mol de Cr_2O_3 .

4.- Procedimiento para la obtención de curtientes al cromo estables al envejecimiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 MAR. 1980

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ABERO Y POMBO

p. p. Armador J. Suarez Diaz

m/g