

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 30 579.

438048

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CURTIENTES
A BASE DE COMPLEJOS DE SALES DE CIRCONIO Y
ALUMINIO.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residen-
te en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

Int. Cl.: C07C; C14C

El empleo de curtientes de circonio y aluminio es conocido (F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akadem.-Verlag Berlin 1957, pág. 468 - 473 y pág. 481 - 482). Las ventajas de estos curtientes frente a los curtientes crómicos que hasta la fecha se utilizan casi exclusivamente consisten en que proporcionan cueros blancos que pueden teñirse en tonos considerablemente más brillantes que los cueros al cromo verdes, y además, en que no producen problemas de aguas residuales, que es uno de los factores que a larga vista pone en duda el mantenimiento de la curtición al cromo.

Que los curtientes de circonio y aluminio no se hayan podido imponer en la técnica de curtición se debe a las grandes desventajas de esta clase de curtientes. Cueros al circonio y aluminio no presentan las propiedades de tacto de un cuero al cromo, pero en especial no son resistentes a la ebullición, es decir el cuero obtenido con estos curtientes no aguanta un tiempo de residencia de 1 minuto en agua hirviente. Bajo descurtición se presenta una fuerte crispación del material de piel y, por lo tanto, tales cueros no se pueden teñir a temperaturas más elevadas.

El objeto de la presente invención consiste en hallar combinaciones entre curtientes de circonio y aluminio que, además de las propiedades ventajosas conocidas, proporcionan al cuero una calidad que se aproxima a la calidad hasta ahora superior de un cuero al cromo en cuanto a las propiedades de tacto y la resistencia a la ebullición. Para lograr este fin era preciso hasta la fecha combinar el empleo de estos curtientes con otras clases de curtición. Ya que la combinación con curtientes crómicos hasta ahora usual no entra en consideración para este fin, puesto que con ello no se superan los problemas de las aguas residuales y el teñido del cuero, solamente queda la posibilidad de una combinación con aldehídos con la que, al utilizar determinados agentes enmascaradores en el curtiente mineral, al menos se logra una resistencia a la ebullición del cuero. Sin embargo, tal curtición combinada con aldehídos no constituye una solución ideal para la práctica, ya que, además de que se requieren dos procesos de curtición seguidos, en caso dado hay que contar con una resistencia a la rotura más reducida y una absorción de agua más elevada.

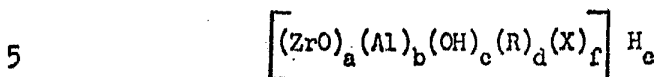
Por lo tanto, el fin de la presente invención consiste en hallar un procedimiento para la obtención de curtientes minerales puros que se pueden utilizar sin combinación con otros curtientes, tales como curtientes crómicos, y que dan cueros blancos

con propiedades de tacto y de resistencia a la ebullición de un cuero al cromo.

5 Se ha encontrado sorprendientemente que el empleo de sales de circonio y aluminio como curtientes puede suministrar bajo determinadas condiciones cueros resistentes a la ebullición. Entre estas condiciones, que se detallan en lo sucesivo, figuran determinadas relaciones de mezcla de los componentes metálicos, y un enmascaramiento y una basificación suficiente.

10 La invención consiste en un procedimiento para la obtención de nuevas sales complejas que contienen circonio y aluminio como átomos centrales, así como grupos oxo, ácido orgánico, sulfato, y en caso dado hidroxilo como ligantes. También los grupos cloro pueden utilizarse adicionalmente o en lugar de los grupos sulfato como ligantes, con tal de que éstos se
15 introducen en el sistema por las sales de aluminio utilizadas. Según la invención se entremezclan simultáneamente o sucesivamente y en orden arbitrario una sal de circonio hidrosoluble, preferentemente sulfato de circonilo, una sal de aluminio, preferentemente un cloruro o sulfato más o menos básico, un ácido orgánico monobásico con 1 a 3 átomos de carbono o una de sus
20 sales, preferentemente su sal sódica, en especial propionato sódico, y un agente de reacción alcalina, preferentemente hidróxido o carbonato de sodio o de calcio o también dolomita,

en estado seco o en solución acuosa en las cantidades relativas comprendidas en la fórmula susodicha, de manera que la solución acuosa de la mezcla contenga una sal compleja de la fórmula molecular general



en la que R representa un radical ácido monocarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono, X significa un radical cloruro o un medio radical sulfato, a significa 1 hasta 9, preferentemente 4 hasta 9 y b es 1 hasta 9, preferentemente 1 hasta 6,
10 c es 0 hasta $((4a + 3b) - 0,333 (a+b))$, preferentemente 0 hasta $(3a + 2b)$, y $d = 0,333 (a+b)$ hasta $((4a+3b) - 0,333 (a+b))$, preferentemente $0,333 (a+b)$ hasta $(3a + 2b)$, siendo la relación de $c + d = 0,333 (a+b)$ hasta $(4a + 3b)$, preferentemente $(3a + 2b)$, así como $f = (4a + 3b) - (c + d)$
15 y $e = 2a$.

La fórmula general es una fórmula molecular; por lo tanto los índices a hasta f se refieren a la proporción molar de los átomos y grupos atómicos entre sí, y no necesariamente al número efectivo de estos átomos o grupos atómicos en una molécula en las nuevas sales complejas. El verdadero tamaño de
20 molécula de las sales complejas depende de circunstancias externas, en especial del valor pH, de la concentración y

temperatura de sus soluciones.

Los radicales ácido monocarboxílico se derivan de ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados con 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo del ácido fórmico, acético, propiónico, 5 láctico, acrílico o metacrílico. De especial interés para la industria es el ácido propiónico.

Los compuestos complejos son curtientes que proporcionan cueros con un tacto irreprochable.

En las proporciones en mol preferidas de sus componentes, los 10 compuestos son especialmente bien solubles en agua. A medida que aumentan los valores de c y d disminuye la solubilidad, de manera que los valores marginales indicados se alcanzan solamente con diluciones muy elevadas. Los productos conformes a la invención alcanzan su plena eficiencia curtidora tan 15 sólo cuando está cumplida la relación de $c + d = 4a + 3b$ y cuando la proporción en grupos ácido monocarboxílico en ella asciende a, como mínimo, 0,333 moles de radical ácido/1 mol de metal. Por lo tanto, resulta conveniente partir de los compuestos bien solubles en agua y de baja carga de complejos y de 20 añadir la proporción en radicales ácidos orgánicos o en álcali necesaria para lograr el efecto curtidor óptimo al producto o bien emplearla al final de la curtición para basificar el

baño de curtición. Esto quiere decir que los complejos conformes a la invención también se pueden obtener durante la curtición, completándose, entonces, el efecto curtidor después de la adición de las cantidades restantes en radicales ácidos o bien álcali. Con el fin de mantener baja la proporción en sal neutral en el producto puede precipitarse sulfato con hidróxido de calcio o adicionarse radicales ácidos orgánicos en forma de las sales cálcicas correspondientes.

El margen caracterizado como preferido para la proporción molar de los dos metales abarca las sales complejas que proporcionan, al emplearlas como curtientes, unos cueros especialmente resistentes a la ebullición.

La invención consiste, además, en el empleo de las nuevas sales complejas como curtientes blancos, en especial, para cueros resistentes a la ebullición.

Como ejemplos para las sales complejas formadas según la invención sean mencionadas:

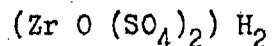
	((ZrO)	Al	(OH) _{2,25}	(R) _{2,25}	(X) _{2,5}	H ₂
	((ZrO)	Al	(OH) _{3,833}	(R) _{0,666}	(X) _{2,5}	H ₂
20	((ZrO)	Al	(OH) _{0,666}	(R) _{3,833}	(X) _{2,5}	H ₂
	((ZrO)	Al ₉	(OH) ₁₀	(R) ₁₀	(X) ₁₁	H ₂
	((ZrO)	Al ₉	(OH) _{16,66}	(R) _{3,33}	(X) ₁₁	H ₂
	((ZrO)	Al ₉	(OH) _{3,33}	(R) _{16,66}	(X) ₁₁	H ₂
	((ZrO) ₉	Al	(OH) ₁₄	(R) ₁₄	(X) ₁₁	H ₁₈
25	((ZrO) _{1,5}	Al	(OH) ₃	(R) ₃	(X) ₃	H ₃

teniendo R e X la definición dada.

Estas fórmulas moleculares no revelan si en el curso de la reacción se separa agua o sulfato o bien cloruro sódico del complejo metálico. Estos componentes carecen de importancia para el efecto curtidor logrado.

Las sales conformes a la invención pueden obtenerse en diferentes formas.

El punto de partida para la proporción de circonio en estas sales complejas puede ser, ventajosamente, el sulfato de circonio básico al 50 %, que se obtiene, como se sabe, en forma de ácido de mono-oxo-di-sulfato-circonio, denominado en el presente texto simplemente ácido circonilsulfúrico, y que poseer la siguiente fórmula:



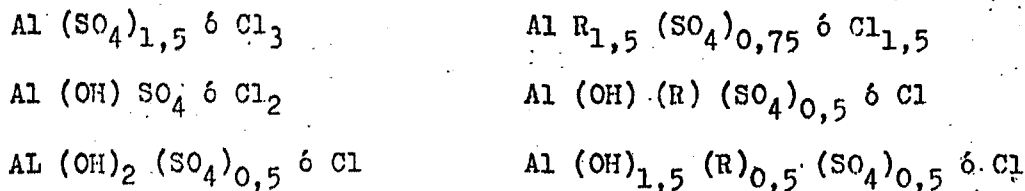
En principio también se puede utilizar el compuesto $(\text{Zr (SO}_4)_4)\text{H}_4$ como material de partida, sin embargo, debido a la estabilidad insatisfactoria de este ácido, conviene transformarlo en el ácido circonilsulfúrico más estable.

El ácido circonilsulfúrico se puede hacer reaccionar con las sales alcalinas de los ácidos orgánicos o con las sales al-

calinas y los agentes de reacción alcalina, tales como hidróxi-
do alcalino o carbonato alcalino, formándose sales de ácido-
sulfato-zirconio básicas, complejas. Como ejemplos para tales
sales apropiadas para la reacción ulterior sean mencionadas:



Como productos de partida para la proporción de aluminio en
los productos conformes a la invención se prestan en especial
10 el cloruro y sulfato de aluminio, alumbre, así como sus pro-
ductos de reacción con sales alcalinas de los ácidos orgáni-
cos o con las sales alcalinas en combinación con otros agentes
de reacción alcalina. Por agentes de reacción alcalina se en-
tenden en especial los compuestos de sodio o potasio, tales
15 como hidróxidos o carbonatos, preferentemente los compuestos
de sodio. En lo sucesivo se denominan "sustancias alcalinas"
o bien "álcalis". También el hidróxido, carbonato o bien el
óxido de magnesio o calcio-se presta como sustancia de reacción
alcalina. En muchos casos se utiliza como agente alcalino de
20 efecto lento la dolomita ($MgCO_3 \times CaCO_3$). Ejemplos para sales
de aluminio adecuadas para la reacción ulterior son:



Para la obtención de las sales complejas de circonio-aluminio conformes a la invención a partir de los componentes mencionados valen las reglas indicadas por la fórmula general.

5 Una forma de obtención especialmente simple para estas sales complejas consiste en mezclar soluciones aproximadamente 2-molares de las sales metálicas de composición puramente inorgánica, las cuales se mezclan, luego, dentro del marco del índice dado por la fórmula general, sucesivamente con soluciones 4-molares de álcali y las sales sódicas de los ácidos
10 orgánicos mencionados. Adicionando una cantidad relativamente elevada de radicales ácido carboxílico, por ejemplo 2 moles de propionato sódico/1 mol de metal, es preciso diluir las mezclas de las soluciones de sales metálicas por el doble hasta triple para así permanecer dentro del margen de solubili-
15 dad.

Cuando se pretende adicionar a las soluciones de sal metálica mezcladas más álcali de lo que sea compatible con uno de los dos componentes metálicos por sí solos sin causar una precipitación, es preciso añadir antes de la adición de álcali una
20 pequeña cantidad en radical ácido, por ejemplo 0,333 moles de propionato/ 1 ml de metal para asegurar la formación de complejos entre los dos componentes metálicos. Hallándose, sin embargo, la cantidad en álcali a utilizar dentro del margen de so-

lubilidad de los productos formados, siempre es más conveniente adicionar primero la proporción en álcali antes de introducir la proporción en radicales ácido carboxílico.

5 Las soluciones de tales preparaciones se pueden evaporar o, preferentemente, pulverizar en polvos blancos que son bien solubles en agua, con tal de que la acidez de dichas soluciones no sea tan elevada de que se pierda ácido orgánico. Esto no ocurre cuando se encuentra, como mínimo, 1 mol de álcali/
10 1 mol de metal en el producto. Todas las soluciones de mayor acidez se han de pulverizar por sí solas, pudiéndose mezclarlos, luego, con las cantidades indicadas de sal sódica de ácidos orgánicos y, por ejemplo, dolomita. Para evitar que estos polvos se levanten se puede adicionar a la solución antes de
15 polvo en una cantidad de aproximadamente 10 - 20 % en peso, calculado sobre el producto.

Finalmente, se pueden avivar tales curtientes, en caso de necesidad, en forma en sí conocida con cantidades muy pequeñas de entre 0,1 a 0,2 por ciento en peso, referido a la sal comple-
20 ja terminada, de sales de cromo o colorantes azules para lograr un tono blanco más claro.

Las sales de ácido-circonio-aluminio básicas así obtenidas que poseen, preferentemente, la proporción en mol de Zr : Al de

9 : 1 hasta 4 : 6 dan, al aplicarlas como curtientes sobre sustancias piel, unos cueros absolutamente resistentes a la ebullición, de un tacto suave y similar a cuero al cromo. La condición para ello es una cantidad adecuada en curtiente, 5 referido a la sustancia piel. Esta cantidad en curtiente varía para las diferentes mezclas y se encuentra entre 0,05 a 0,10 moles de metal por 100 g de sustancia piel.

10 La cantidad en curtiente mínima, necesaria para hacer el cuero resistente a la ebullición asciende a 0,05 moles de metal = 0,03 moles de ácido circonilsulfúrico y 0,02 moles de cloruro de aluminio o bien 0,02 equivalentes de sulfato de aluminio teniendo un enmascaramiento con 0,33 - 1,0 moles de radical ácido orgánico/1 mol de metal. Cuanto mayor sea la discrepancia entre la relación de mezcla y esta proporción en mol, 15 tanto mayor es la cantidad en curtiente a utilizar para lograr una resistencia a la ebullición.

20 La curtición como tal puede llevarse a cabo según los métodos conocidos. Las condiciones de curtición equivalen esencialmente a las de la curtición al cromo tradicional: la piel en tripa desencalada se piqueta en un baño corto que asciende a un 50 % del peso en tripa; se ha acreditado y se emplea usualmente un baño de piquelado que contiene, referido al peso en tripa, alrededor de un 5 % de cloruro o sulfato sódico y aproximadamente un 4 % de un ácido apropiado para piquelar, en especial, ácido fórmico o sulfúrico. Por regla general, las pieles en

tripa están completamente piqueladas al cabo de 2 horas, en casos complicados, por ejemplo al elaborar pieles en tripa fuertes se puede observar el grado de piquelado midiendo el valor pH en una sección transversal de la piel en tripa: una piel en tripa completamente piequelada posee un valor pH uniforme por toda la sección transversal de $2,5 \pm 0,5$. Para la curti-
5 ción propiamente dicha, se introduce, ahora, el curtiente en el baño de piquelado, en el presente caso una sal compleja conforme a la invención o una mezcla conteniendo dicha sal, o bien en forma sólida o como solución, siendo conveniente no
10 permitir que la cantidad en baño sobrepase en cada caso considerablemente el 100 % aproximadamente de las pieles en tripa. Por regla general, el proceso de curtición en el baño de curti- ción ácido así obtenido dura 2 a 3 horas, se añade, luego, en caso necesario, el agente de reacción alcalina como agente
15 basificador en una cantidad que asegura un valor pH constante de 4,2 a 4,6 al final de la curtición, y se hace continuar el proceso por otras 6 horas, como mínimo. Empleando una sal conforme a la invención cuya solución ya presenta desde un principio un valor pH de 4,2 a 4,6, no es necesario adicionar
20 un agente de reacción alcalina durante la curtición, ni en el caso de utilizar un curtiente autobasificante, por ejemplo en forma de una mezcla de una sal conforme a la invención con un agente alcalino de acción lenta, tal como dolomita; en
25 los dos últimos casos se necesita para el proceso de curtición

unas 12 horas durante las cuales no se introducen otros aditivos.

Se recomienda colocar el cuero así preparado por 24 horas sobre un caballete, para luego rebajarlo, en caso dado teñir o engrasarlo en forma usual.

- 5 La curtición de pieles de peletería puede realizarse en principio en la misma forma, con la única diferencia de que usualmente se trabaja en un baño más largo, que asciende a, como mínimo, un 1000 %, referido al material a curtir. Además, es recomendable, utilizar un poco más curtiente que en la forma
- 10 de ejecución preferida de la curtición de pieles en tripa. Mientras que en la curtición de pieles en tripa resulta en muchos casos conveniente utilizar el curtiente en una cantidad equivalente a 0,05 a 0,07 moles de metal por 100 g de sustancia piel, se ha acreditado en la curtición de pieles de
- 15 peletería, especialmente, una cantidad de curtiente equivalente a 0,07 a 0,09 moles de metal por 100 g de material a curtir.

- 20 El hecho de que las sales de ácido-circonio-aluminio básicas, conformes a la invención proporcionan cueros resistentes a la ebullición es sorprendente en vista de que los componentes de sal metálica puros, empleados por sí solos no dan cueros resistentes a la ebullición. Por lo tanto, las sales conformes

a la invención mejoran la calidad del cuero en este aspecto, lo que hasta la fecha solamente se logró con los curtientes crómicos. Además permiten obtener cueros blancos resistentes a la ebullición con corte blanco que son más fáciles de teñir y adoptan tonos más brillantes que los cueros al cromo verdes.

EJEMPLO 1

A 0,9 litros de una solución 2 molar de ácido circonilsulfúrico (760 g de $H_2ZrO(SO_4)_2$ técnico = 252 g de ZrO_2 / 1 litro) se agregan 0,1 litro de una solución 2 molar de cloruro de aluminio (483 g de $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ = 102 g de Al_2O_3 / 1 litro) y se añade a esta mezcla, a continuación, bajo agitación 0,5 litros de una solución 2 molar de carbonato sódico (212 g de carbonato sódico / 1 litro) y 0,5 litros de una solución 4 molar en sales sódicas de ácidos orgánicos (272 g de formiato sódico / litro, 328 g de acetato sódico / litro, 384 g de propionato sódico / litro, 448 g de lactato sódico / litro, 376 g de acrilato sódico / litro y 432 g de metacrilato sódico / litro). La sal compleja que se forma contiene circonio: aluminio en una proporción en mol de 9 : 1 y contiene, además, 1 grupo hidroxilo / 1 mol de metal y 1 radical ácido / 1 mol de metal.

Se piqueta material de piel apelaabrado y desencalado con 2

partes en peso de ácido sulfúrico constante y 6 partes en peso de cloruro sódico en 70 partes en peso de agua. Todas las indicaciones válidas para la curtición se refieren a 100 partes de material de piel. Después de un tiempo de bombeo de 1 hora se adicionan 5 partes en volumen de la solución curtidora arriba mencionada al baño de piquelado. Al cabo de otras 6 horas se básifica el baño a un pH de 4,2 - 4,6 para lo cual se necesitan aproximadamente 6,1 partes en peso de dolomita, y se mantienen las pieles en el baño durante la noche. Es conveniente poner los cueros por 24 horas sobre caballete después de la curtición. El cuero formado tiene un color blanco puro y es resistente a la ebullición. Es excelentemente apropiado para el teñido.

EJEMPLO 2

15 Se agrega a 1 litro de una solución 2 molar de ácido circonil-sulfúrico 0,5 litros de una solución 2 molar de cloruro de aluminio y se adiciona a esta mezcla, a continuación, bajo agitación 250 ml de una solución 4 molar de propionato sódico. La sal compleja que se forma contiene circonio y aluminio en 20 la proporción en mol de 2 : 1 y contiene, además, 0,33 moles de propionato / 1 mol de metal.

Empleado como curtiente en una cantidad de 35 partes en volumen, referido a 100 partes en peso de un material de piel en tripa

piquelado, se obtiene, procediendo según el método indicado en el ejemplo 1, un cuero blanco, resistente a la ebullición. La cantidad en dolomita necesaria para ajustar un pH de 4,2 a 4,6 en el baño asciende a aproximadamente 10 partes en peso de dolomita por 100 partes en peso de material de piel en tripa.

EJEMPLO 3

Se agrega a 0,8 litros de una solución 2 molar de ácido circonilsulfúrico 1,1 litros de una solución 1 molar de sulfato de aluminio (666 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O} = 102 \text{ g de Al}_2\text{O}_3 / 1$ litro). Esta solución se diluye con agua a 6 litros. A continuación, se agrega bajo agitación 2,0 litros de una solución 4 molar de formiato sódico. La sal compleja que se forma contiene circonio y aluminio en la proporción molar de 4 : 6 y contiene, además, 2,0 moles de formiato / 1 mol de metal.

Empléado como curtiente en una cantidad de 120 partes en volumen por 100 partes de peso en tripa según el método del ejemplo 1 se obtiene después de un almacenamiento sobre caballete de 1 día un cuero resistente a la ebullición. La cantidad en dolomita necesaria para ajustar un pH de 4,2 - 4,6 en el baño de curtición asciende a aproximadamente 5,0 partes en peso por 100 partes en peso de piel en tripa.

EJEMPLO 4

Se agrega a 0,6 litros de una solución 2 molar de ácido circonilsulfúrico 0,4 litros de una solución 1 molar de sulfato de aluminio y se adiciona, a continuación, bajo agitación 0,5 litros de una solución 4 molar de propionato sódico. Esta solución se pulveriza después de un envejecimiento de varias horas en polvo. El polvo que se forma contiene un 20,4 % de ZrO_2 y un 5,6 % de Al_2O_3 , lo que corresponde a una proporción en mol de circonio a aluminio de 6 : 4. Esta sal compleja contiene, además, 1 mol de grupos hidroxilo y 1 mol de propionato / 1 mol de metal.

Se piqueta el material en tripa apelmbrado y rendido con 2 partes de ácido sulfúrico concentrado y 6 partes de cloruro sódico y 100 partes de agua. Todas las indicaciones válidas para la curtición se refieren a 100 partes en tripa. Después de un período de bombeo de 1 hora se agregan 22 partes en peso del polvo arriba descrito. Al cabo de otras 6 horas se basicifica el baño a pH 4,2 - 4,6, para lo cual se necesitan aproximadamente 5,3 partes en peso de dolomita, ó 6,1 partes en peso de carbonato sódico, ó 9,6 partes en peso de bicarbonato sódico. Después de permanecer en el baño durante la noche y almacenar el cuero por 1 día sobre caballete se obtiene un cuero blanco, resistente a la ebullición.

EJEMPLO 5

100 partes en peso del polvo obtenido según el ejemplo 3 se mezclan con 24 partes en peso de dolomita.

5 El producto obtenido es un curtiente mineral autobasificante y de efecto blanco que proporciona, al emplearlo en cantidades de 27,3 partes en peso por 100 partes de material en tripa, sin basificación ulterior unos cueros resistentes a la ebullición.

EJEMPLO 6

10 Se mezcla 1 litro de una solución 2 molar de ácido circonil-sulfúrico con 1 litro de una solución 2 molar de cloruro de aluminio y se pulveriza este producto en polvo.

15 Este producto contiene un 28,5 % de ZrO_2 y un 11,8 % de Al_2O_3 , lo que corresponde a una proporción en mol de circonio a aluminio de 1 : 1.

20 Como curtiente se utiliza este polvo según el método descrito en el ejemplo 4 en una cantidad de 13 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa. Como agente basificador se emplean 3,5 partes en peso de acetato sódico y 6 partes en peso de dolomita. Se obtiene un cuero blanco, resistente a la ebullición.

EJEMPLO 7

Se mezclan 100 partes en peso del polvo obtenido según el ejemplo 5 con 31 partes en peso de propionato sódico y 46 partes en peso de dolomita.

- 5 El producto formado es un curtiente mineral, autobasificante, de efecto blanco que al utilizarlo como curtiente en una cantidad de 23 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa, bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 4 da, sin necesidad de basificarlo ulteriormente, unos cueros
- 10 resistentes a la ebullición.

EJEMPLO 8

- Se mezcla 1 litro de una solución 2 molar de ácido circonil-sulfúrico con 1 litro de una solución 2 molar de un cloruro de aluminio básico al 66 % (452 g de $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ técnico =
- 15 102 g de Al_2O_3 / 1 litro) y se pulveriza esta solución en polvo.

- El polvo formado tiene un contenido en ZrO_2 de un 24,6 % y un contenido en aluminio de un 10,2 %, lo que corresponde a una proporción molar de 1 : 1. El producto contiene, además, 1 mol
- 20 de grupos hidroxilo / 1 mol de metal.

100 partes en peso de este polvo se mezclan con 26,6 partes

en peso de propionato sódico (= 0,66 moles de propionato / 1 mol de metal) y con 40 partes en peso de dolomita.

5. El producto se puede utilizar como curtiente mineral auto-basificante, de efecto blanco, en una cantidad de 25 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa, y da, bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 4, unos cueros resistentes a la ebullición.

EJEMPLO 9

10. Se mezcla 1 litro de una solución 2 molar de ácido circonil-sulfúrico bajo agitación con 1 litro de una solución 2 molar de carbonato sódico y se pulveriza esta solución en polvo.

Este polvo contiene un 33,4 % de ZrO_2 .

15. Se mezclan 100 partes en peso de este polvo con 61,5 partes en peso de un cloruro de aluminio básico al 66 % (producto técnico con un 22 % en Al_2O_3), 40 partes en peso de lactato sódico y 36 partes en peso de dolomita.

20. De esta forma se obtiene un curtiente mineral autobasificante, de efecto blanco que se utiliza en una cantidad de 26 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa y que da cueros resistentes a la ebullición.

EJEMPLO 10

Se mezclan 380 partes en peso de ácido circonilsulfúrico sólido (producto técnico = 123 partes en peso de ZrO_2) con 226 partes en peso de un cloruro de aluminio básico al 60 % (producto técnico = 51 partes en peso de Al_2O_3), 133 partes en peso de propionato sódico y 220 partes en peso de dolomita.

Este polvo es un curtiente mineral autobasificante de efecto blanco, que, al utilizarlo en una cantidad de 29 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa y bajo las indicaciones del ejemplo 4, pero prescindiendo de cualquier basificación, da cueros resistentes a la ebullición.

EJEMPLO 11

Se mezcla 0,5 litros de una solución 2 molar de ácido circonilsulfúrico con 0,5 litros de una solución 2 molar de un cloruro de aluminio básico al 66 % y se añade a esta mezcla 100 partes en peso de ácido propiónico y, luego, bajo agitación, lentamente 140 partes en peso de hidróxido cálcico que se ha suspendido en 1 litro de agua. Se agita por aproximadamente 6 horas hasta que el valor pH de la solución haya subido a 3,5. A continuación, se filtra la solución del yeso precipitado, se mezcla con 100 partes en peso de una emulsión grasa catiónica y se pulveriza en polvo blanco.

El polvo así obtenido contiene un 23,5 % de ZrO_2 y un 9,7 %

de Al_2O_3 , lo que corresponde a una proporción molar de circonio a aluminio de 1:1. El producto contiene, además, 2 moles de radicales hidroxilo y 0,66 moles de radicales propionato / 1 mol de metal. Está prácticamente libre de sulfato sódico.

5 Se mezcla este polvo con 12,5 partes en peso de dolomita por 100 partes en peso de producto.

Se piqueta un material en tripa apelastrado y decalcado con 1 parte en peso de ácido sulfúrico constante y 6 partes en peso de sal común en 100 partes en peso de agua. Todas las

10 indicaciones válidas para la curtición se refieren a 100 partes en peso de material en tripa. Al cabo de un período de bombeo de 1 hora se agrega al baño de piquelado 18 partes en peso de la mezcla de polvo arriba mencionada y se continúa el proceso de curtición por 12 horas.

15 El cuero así obtenido es resistente a la ebullición después de almacenarlo por 1 día sobre caballete. Por lo tanto, el producto constituye un curtiente mineral autobasificante que da, al aplicarlo sobre material en tripa, unos cueros resistentes a la ebullición.

20

EJEMPLO 12

Se mezcla 0,5 litros de una solución 2 molar de ácido circonil-

sulfúrico con 0,5 litros de una solución 1 molar de sulfato de aluminio. Luego, se agrega a esta mezcla 100 partes en peso de ácido propiónico y, a continuación, lentamente y bajo agitación 80 partes en peso de carbonato sódico, luego, 175 partes en peso de hidróxido cálcico que se ha suspendido en 1 litro de agua. Se agita por aproximadamente 6 horas hasta que el valor pH de la solución haya subido a 4,5. A continuación se filtra el yeso precipitado de la solución y se pulveriza el filtrado en polvo blanco.

10 El polvo así obtenido contiene un 29 % de ZrO_2 y un 12 % de Al_2O_3 , lo que corresponde a una relación molar de circonio a aluminio de 1 : 1. El producto contiene, además 2 moles de grupos hidroxil y 0,66 moles de radicales propionato / 1 mol de metal. Está prácticamente libre de sal neutral.

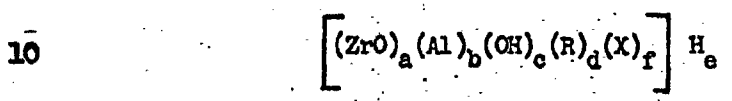
15 Al utilizarlo en una cantidad de 12 partes en peso por 100 partes en peso de material en tripa bajo las indicaciones del ejemplo 11, se obtiene un cuero blanco, resistente a la ebullición. El producto es, por lo tanto, un curtiente mineral, de complejos uniformes y de efecto blanco, que, al aplicarlo
20 bajo las condiciones descritas sobre material en tripa, no requiere una basificación y proporciona cueros resistentes a la ebullición.

NOTA.-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del in -
 vento. así como la manera de realizarse en la práctica, de
 be hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-
10 dicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en
 cuanto no alteren su principio fundamental. También se ha-
 ce constar que el invento corresponde a una solicitud de
 Patente presentada en Alemania, bajo el No. P 24 25 970.9
 de fecha 30 de Mayo de 1974, acogiéndose por lo tanto a
15 los beneficios que conceden los Convenios Internacionales
 en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referi-
 do invento y, por lo que se solicita Patente de Invención
 por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTEN-
 CION DE CURTIENTES A BASE DE COMPLEJOS DE SALES DE CIRCO-
15 NIO Y ALUMINIO; caracterizándose por lo siguiente:

CS

1. Procedimiento para la obtención de curtientes a base de complejos de sales de circonio y aluminio, caracterizado porque se mezclan los componentes entre sí (una sal de circonio y aluminio, un ácido orgánico con 1 a 3 átomos de carbono o una de sus sales, así como un agente de reacción alcalina, respectivamente), en las cantidades relativas comprendidas en la fórmula, de tal forma que la solución acuosa de la mezcla contenga una sal compleja de la fórmula



en la que R representa un radical ácido orgánico monovalente con 1 a 3 átomos de carbono, X significa un radical cloruro o un medio radical sulfato, a significa 1 hasta 9, preferentemente 4 hasta 9 y b es 1 hasta 9, preferentemente 1 hasta 6 dentro del marco de la relación de a : b = 1 : 9 hasta 9 : 1, c es 0 hasta ((4a + 3b) - 0,333 (a+b)), preferentemente 0 hasta (3a + 2b), y d = 0,333 (a + b) hasta ((4a + 3b) - 0,333 (a+b)), preferentemente 0,333 (a+b) hasta (3a + 2b), siendo la relación de c + d = 0,333 (a + b) hasta (4a + 3b); preferentemente (3a + 2b), así como f = (4a + 3b) - (c + d) y e = 2a y se evapora el agua

eventualmente contenida en la mezcla mediante secado por pulverización.

- 5 2. Procedimiento para la obtención de curtientes a base de complejos de sales de circonio y aluminio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 30 MAYO 1975

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y NODET
p. Firmado: L. Gasta Fernández

