MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

(19) ES (11) (21) NUMERO 465630 (10) A 1

(22) FECHA DE PRESENTACION

20 JUL 1978

(Case T. 2378)

465,630

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
20589-A/77	23 Febrero 1.977	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 14 C	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO AGENTE PARA EL CURTIDO DE PIELES"

(71) SOLICITANTE (S)

MONTEDISON, S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MILAN (Italia)

(72) INVENTOR (ES)

Adolfo Ancona - Ismaele Bartoli - Giovanni Manzo - Alberto Simoncini

(73) TITULAR (ES)

MONTEDISON, S.p.A.

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

UNE A-4 MOD. 3106

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un nuevo producto para el curtido de pieles. Mas particularmente se refiere al empleo, en el proceso de curtido, de un producto apropiado que contiene cloruros y/o sulfatos de aluminio neutros o básicos y un agente acomplejante apropiado en un medio ácido en general por ácido clorhídrico y/o sulfúrico.

En el curtido de pieles es muy conocido utilizar sales de aluminio, tal como, por ejemplo, sulfato de aluminio o cloruro de aluminio con basicidad mas o menos elevada.

Sin embargo, los resultados de estos curtidos no son del todo satisfactorios debido a la pobre resistencia al agua y la baja temperatura de contracción de la piel curtida.

El empleo en el curtido de pieles de sales de cromo, si bien ofrece buenos resultados desde el punto de vista técnico, implica, sin embargo, considerables inconvenientes desde el punto de vista de protección del medio ambiente. Además debe apreciarse que se producirá una previsible limitación de la disponibilidad de los minerales de cromo teniendo en cuenta el contínuo aumento de la demanda de este material bruto en los mas diversos campos.

Asi pues, un objeto de este invento consiste en proporcionar un producto apropiado para el curtido de pieles que no tenga los inconvenientes antes citados.

Otro objeto de este invento consiste en pro-

porcionar un producto que sea facilmente utilizable a escala industrial.

Estos y todavía otros objetos se han obtenido utilizando en el proceso de curtido el producto de este invento que consiste en una mezcla ácida, en general por ácido clorhídrico y/o sulfúrico, que contiene cloruros y/o sulfatos de aluminio neutros o básicos y un agente acomplejante de aluminio para el aluminio presente.

Se ha descubierto, en efecto, sorprendentemente, que con el empleo de dicho producto en un proceso de curtido normal es posible reducir considerablemente la cantidad del cromo generalmente requerida, obteniendo resultados que son del todo similares o aún mejores que los obtenidos en un curtido normal al cromo.

En efecto, si bien en un curtido normal al cromo se utiliza una cantidad de sulfato de cromo básico, que expresado como Cr_2O_3, es igual a alrededor del 3% (normalmente entre 2-4% de Cr_2O_3), cuando se refiere al peso en tripa de la piel que ha de curtirse, adoptando el producto de este invento el consumo de sulfato básico de Cr, expresado siempre como Cr_2O_3, puede reducirse al 0,2% y aún menos cuando se adicionan cantidades tales del producto de este invento que el contenido en Al, expresado como Al_2O_3, varie de 0,6 al 2% referido al peso en tripa. Las pieles curtidas de este modo muestran características que son en todo similares o aún mejoradas en comparación con las derivadas de un curtido al cromo corriente; se obtiene, en efecto, una flor más fina, compacta y bien

adherida a la dermis, una piel considerablemente suave, y una tinción uniforme y brillante.

Los mejores resultados se obtienen utilizando cantidades de sulfato de cromo básico, expresado como Cr_2O_3, de alrededor del 0,7%.

Utilizando el producto de conformidad con este invento se obtiene también la ventaja de que las aguas residuales resultan más "límpidas" debido a que la concentración de cromo, parcialmente o completamente substituido por el Al perfectamente separable, se reduce o elimina considerablemente.

Se ofrece a continuación una descripción mas detallada no limitativa de la preparación del producto de este invento.

A la sal de aluminio se adiciona, bajo agitación constante, en un medio ácido por ácido clorhídrico y/o ácido sulfúrico, el agento acomplejante. Para este fin han resultado particularmente apropiados los ácidos policarboxílicos orgánicos o sus sales alcalinas.

La mejor cantidad mínima de agente acomplejante varía según la naturaleza del propio agente acomplejante. Cuando se utiliza, por ejemplo, como substancia acomplejante, para la estabilización de las soluciones a alrededor de pH = 4, ácido cítrico, se requerirá una cantidad mínima de 50 partes de ácido cítrico monohidrato por 100 partes de Al_2O_3 a concentración del 100% mientras que las mejores cantidades están comprendidas entre 70 y 80 partes por 100 partes de Al_2O_3 a concentración del 100%.

Luego se deja en reposo esta solución hasta que la temperatura desciende entre 25º y 30ºC. En este punto se adiciona una substancia alcalinizante, generalmente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos o bicarbonatos, de modo que el pH obtenga un valor comprendido entre 3,9 y 4,3.

Puede resultar apropiada cualquier concentración en Al del producto en solución, si bien por lo general se prefieren mezclas que tengan una concentración comprendida entre 3 y 11% en peso de Al expresado como Al_2O_3:

El producto puede utilizarse también en estado sólido mediante la eliminación de agua.

Para ilustrar mejor la idea inventiva del presente invento se ofrecen a continuación algunos ejemplos no limitativos.

EJEMPLO 1.

Se prepararon 100 kg del producto operando según los procedimientos siguientes:

A 33 kg de "Alpoclar" (una solución conteniendo cloruro de aluminio básico y sulfato básico - producido por Montedison S.p.A.) con una concentración al 11% en Al expresado como Al_2O_3 y con un pH igual a 1,7, se adicionaron 2,8 kg de ácido cítrico monohidrato en 11 kg de agua.

Después de ligera agitación se adicionaron 5,0 kg de H_2SO_4 a 66 Bé, todavía bajo ligera agitación. Luego se enfrió la mezcla hasta 25ºC, se adicionaron 16 kg de agua y luego 27 kg de una solución acuosa con-

teniendo 5,4 kg. de NaOH. A continuación se aseguró que el pH estuviera comprendido entre 4,1 y 4,2.

Luego se completó con agua la mezcla para obtener 100 kg. Para el curtido se utilizaron 10 culatas de piel bovina con un peso en tripa de 230 kg.

Después del tratamiento corriente de descalcinación, maceración y piclaje, se pasa la piel a la etapa de curtido así descrito:

Agua = 20%

Sal (cloruro sódico) = 1,8%.

Se adicionaron 7,25% del producto preparado al que corresponde un 0,26% de Al expresado como Al_2O_3.

Lospués de 4 horas y 30 minutos de rotación se dejaron en reposo las pieles en el baño durante una noche. A continuación se reanudó la rotación durante 30 minutos, después de lo cual se adicionaron 2,4% de sulfato de cromo básico al 25% de Cr expresado como Cr_2O_3, o sea el correspondiente al 0,6% de Cr expresado como Cr_2O_3.

Después de una agitación ulterior de 50 minutos y después de la adición de 0,5% do grasa catiónica, (LIPAMIN LICKER O), se agitó el baño durante 2 horas mas antes de adicionar 0,9% de $NaHCO_3$.

Después de agitarse durante 2 horas y 15 minutos se comprobó el pH de la solución y se encontró que había obtenido el valor de 3,6.

En este punto se adicionó el 20% (calculado sobre el peso en tripa) del producto preparado de antemano y que correspondió al 0,72% de Al expresado como

Al_2O_3.

A la mezcla, después de agitarse durante 2 horas y 30 minutos, se adicionó 0,55% de $NaHCO_3$; el pH ascendió a 3,9.

A continuación se agitó la mezcla durante otras 2 horas, después de lo cual se dejó en reposo durante una noche.

Las etapas de elaboración sucesivas se llevaron a cabo según el arte anterior conocido.

La piel teñida mostró características del todo similares a las obtenibles con un curtido convencional al cromo.

EJEMPLO 2.

El producto se preparó como sigue:

Se atacaron 322 kg de hidróxido de aluminio al 57% en peso de Al_2O_3 con 756 kg de HCl al 20,6% en peso y con 293 kg de H_2SO_4 al 98% en peso. A la solución así obtenida se adicionaron 133 kg de ácido cítrico monohidratado a 90ºC y 510 kg de agua.

A continuación, durante 2 horas y bajo agitación, se alimentaron 1530 kg de una solución de Na_2CO_3 al 30%, en peso obteniendo la temperatura final 50ºC.

De este modo se obtuvo 3,350 kg de un producto al 5,5% en peso de Al_2O_3, mostrando el producto un pH = 3,9.

Después de la eliminación del agua se obtuvieron 1,025 kg de producto sólido con el 18% en peso de Al_2O_3.

Para el curtido se utilizaron:

- 8 pieles de ternera, con un peso en tripa de 130 kg; después de descalcinación, maceración y piclaje convencional, las pieles se pasaron a la etapa de tratamiento de curtido según los procedimiento indicados a continuación:

- peso de referencia = peso en tripa,
- agua = 25 %,
- sal (cloruro sódico) = 2%,
- producto seco previamente preparado = 1,5% (al 18% de Al expresado como Al_2O_3), correspondiente al 0,26% de Al expresado como Al_2O_3.
- rotación durante 2 horas y luego
- sulfato de cromo básico al 2,8% (al 25% de Cr expresado como Cr_2O_3.

Después de 2 horas de rotación se adicionó, en tres o cuatro veces, alrededor del 0,7% de $NaHCO_3$ hasta que el pH de la solución alcanzó el valor de 3,7-3,8. En este punto se adicionó 4% (todavía referido al peso en tripa), del producto sólido previamente preparado que corresponde al 0,72% de Al expresado como Al_2O_3. Después de girar durante 2 horas y 30 minutos se alcalinizó la solución con $NaHCO_3$ (en 3-4 veces con dosis variables de 0,2 a 0,3%) hasta que la solución alcanzó un pH = 3,9-4.

A continuación se dejaron reposar las pieles durante una noche en un tambor de paletas.

Las etapas de elaboración subsiguientes se llevaron a cabo según las técnicas convencionales conocidas.

Las pieles curtidas mostraron características del todo similares a las obtenidas con el curtido al cromo corriente.

EJEMPLO 3.

El producto se preparó según los mismos procedimientos seguidos en el ejemplo 2, a excepción de la variante por la que en lugar de 133 kg. de ácido cítrico monohidratado se utilizaron 186 kg. de citrato sódico bihidratado, y la cantidad de Na_2CO_3 con concentración del 30% se redujo a 1,194 kg (en lugar de 1,530). Después de la eliminación del agua el producto mostró un título del 18% en Al_2O_3.

Para el curtido se utilizó:

- 25 pieles de vaca con un peso en tripa de 100 kg.

Después de la descalcinación, maceración y tratamiento de piclaje normal se transfirieron las pieles al tratamiento de curtido según los procedimientos que se indican a continuación:

- peso de referencia = peso en tripa;
- agua = 25%;
- sal (cloruro sódico) = 2%;
- producto sólido previamente preparado: 1,5% (al 18% de Al expresado como Al_2O_3) correspondiente al 0,26% de Al expresado como Al_2O_3;
- rotación durante 2 horas y luego adición de
- 2,8 kg de sulfato de cromo básico (al 25% de Cr expresado como Cr_2O_3) correspondiente al 0,7% de Cr expresado como Cr_2O_3).

Después de rotación durante 2 horas se adicio-

nó, en 3-4 veces, alrededor de 0,7% de $NaHCO_3$ hasta que el pH de la solución obtuvo el valor de 3,7-3,8.

En este punto se adicionaron 4%, todavía referido al peso en tripa, del producto seco previamente preparado que corresponde al 0,72% de Al expresado como Al_2O_3.

Después de rotación de dos horas y media se alcalinizó la solución con $NaHCO_3$ (en tres o cuatro adiciones de dosis variables entre 0,2 y 0,3%) hasta que el pH de la solución obtuvo el valor de 3,9-4.

A continuación se dejaron reposar las pieles durante una noche en un tambor de paletas en reposo.

Las etapas de elaboración sucesivas se llevaron a cabo según el arte anterior conocido.

Las pieles curtidas mostraron características del todo similares a las obtenidas con el curtido convencional al cromo.

EJEMPLO 4.

El producto de partida se preparó como sigue:

- se atacaron 97 kg de un hidróxido de aluminio al 57% en peso con 290 kg de una solución de NaOH al 31% en peso y al final de la reacción se adicionaron 40 kg de ácido cítrico monohidrato. La solución así obtenida se adicionó gradualmente durante 1 hora, bajo agitación a 50ºC, a otra solución conteniendo:
40 kg de ácido cítrico monohidrato, 540 kg de sulfato de aluminio en cristales (título en Al_2O_3 = 17% en peso) y 650 kg de agua.

Después de agitación durante 2 horas a 50ºC

se obtuvieron 1,657 kg de una solución conteniendo 8,9% en peso de Al_2O_3 y con un pH = 3,9.

Después de la eliminación del agua se obtuvieron 590 kg de producto sólido al 25% de Al_2O_3. Para el curtido se utilizó 100 pieles de cabra con un peso en tripa de 106 kg.

Después de descalcinación, maceración y piquelaje convencional, se transfirieron las pieles al tratamiento de curtido siguiendo el procedimiento que se expone a continuación:

- peso de referencia = peso en tripa,
- agua = 25%;
- sal (cloruro sódico)= 2%,
- producto seco previamente preparado = 1,04% (al 25% de Al expresado como Al_2O_3) correspondiente al 0,26% de Al expresado como Al_2O_3,
- rotación durante 2 horas, y luego adición de
- 2,8% de sulfato de cromo básico (al 25% de Cr expresado como Cr_2O_3) correspondiente al 0,7% de Cr expresado como Cr_2O_3.

Después de girar durante 2 horas se adicionaron, en 3-4 veces, alrededor de 0,7% de $NaHCO_3$ hasta que el pH de la solución alcanzó un valor de 3,7-3,8.

En este punto, todavía con referencia al peso en tripa, se adicionaron 2,8% del producto sólido previamente preparado, que corresponde al 0,72 de Al expresado como Al_2O_3.

Después de rotación durante 2 horas y media se alcalinizó la solución con $NaHCO_3$ (en 3-4 veces con

dosis variables entre 0,2 y 0,3%) hasta que el pH de la solución alcanzó el valor de 3,9-4.

Luego se dejó reposar las pieles durante una noche en un tambor de paletas en reposo.

Las etapas de elaboración sucesivas se llevaron a cabo según las técnicas conocidas concencionales.

Las pieles curtidas mostraron características en todo similares a las obtenidas con el curtido al cromo convencional.

EJEMPLO 5.

Se preparó el producto según el mismo procedimiento seguido en el ejemplo 3.

Después de la eliminación del agua el producto mostró un título del 18% en Al_2O_3.

Para el curtido se utilizó:

- 10 pieles de vaca con un peso en tripa de 150 kg.

Después de descalcinación, maceración y tratamiento de piclaje normal se transfirieron las pieles al tratamiento de curtido según los procedimientos que se indican a continuación:

- peso de referencia = peso en tripa;
- agua = 25%
- sal (cloruro sódico) = 2%
- producto sólido previamente preparado: 1,5% (al 18% de Al expresado como Al_2O_3) correspondiente al 0,26% de Al expresado como Al_2O_3);
- rotación durante 2 horas y luego adición de
- 0,8% de sulfato de cromo básico (al 25% de Cr expresado como Cr_2O_3) correspondiente, al 0,2% de Cr expresado

como Cr_2O_3.

Después de girar durante 2 horas se adicionó, en 3-4 veces, alrededor de 0,7% de $NaHCO_3$ hasta que el pH de la solución obtuvo el valor de 3,7-3,8.

En este punto se adicionaron 6,8%, todavía referido al peso en tripa, del producto seco previamente preparado que corresponde al 1,22% de Al expresado como Al_2O_3.

Después de girar durante dos horas y media, se alcalinizó la solución con $NaHCO_3$ (en tres o cuatro adiciones de dosis variables entre 0,2 y 0,3%) hasta que el pH de la solución obtuvo el valor de 3,9-4.

A continuación se dejaron en reposo las pieles durante una noche en un tambor de paletas en reposo.

Las etapas de elaboración sucesivas se llevaron a cabo según el arte anterior conocido.

Las pieles curtidas mostraron todavía buenas características.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la preparación de un nuevo agente para el curtido de pieles, especialmente apto para la sustitución parcial del cromo en las operaciones clásicas de curtido, caracterizado porque en su realización comprende disolver, o atacar hasta su completa diso-

lución una sal o un hidróxido de aluminio, en un medio ácido clorhídrico y/o sulfúrico, tratar la disolución concentrada antes obtenida con un acomplejante seleccionado entre los ácidos policarboxílicos o sus sales alcalinas, y llevarla a pH entre 3,9 y 4,3 por tratamiento con un agente alcalinizante, y, eventualmente convertir el producto en un material sólido por eliminación de agua.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización se prefieren como sales alumínicas de partida los cloruros y/o sulfatos de aluminio neutros o básicos.

3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de agente acomplejante se prefiere el ácido cítrico.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración en Al del producto en solución esta preferiblemente comprendida entre 3 y 11% en peso de Al expresado como Al_2O_3.

5. Procedimiento para la preparación de un nuevo agente para el curtido de pieles.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 DIC. 1977

p.a.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO