

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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**

18 ES	11 NUMERO	19 A1
21	13	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	27 JUN. 1978	

30 PRIORIDADES:	22 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 27 28 812.6	27 de junio de 1.977	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C / C11D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LAVAR Y LIMPIAR PIELES EN BRUTO.

71 SOLICITANTE (ES)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Juergen Plapper, Dr. Milan Johann Schwuger, Dr. Heinz Gerd Smolka, Dr. Klaus Schumann, Emanuel Arndt, Emil Ruscheinsky.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

El lavado de pieles en bruto conservadas antes del curtido tiene la finalidad de liberarlas de la suciedad, sangres, estiércol, agentes de conservación, grasa y compuestos de albúmina hidrosolubles. La reaclarización se efectúa en la mayoría de los casos en artesas de torno o en la tina de curtido. Frecuentemente se trabaja con agua de la red de servicios que tiene un grado de dureza medio de aproximadamente 15° de dureza alemana.

Como agentes auxiliares se emplean aquí:

- a) sustancias activas de lavado de naturaleza aniónica y no iónica, contribuyendo estas, además de a la limpieza de la mercancía, simultáneamente a una mejora del tacto del lado de peso,
- b) disolventes grasos en forma emulsionada, tales como por ejemplo hidroaromáticos o hidrocarburos de petróleo;
- c) sales inorgánicas, tal como sal común, contribuyendo éstas por el efecto de electrolito a un efecto de lavado mejorado de los agentes tensioactivos. Un elevado valor pH de 8,5 es indeseado y puede conducir a daños en las pieles. Por el empleo de las sales inorgánicas se presenta sin embargo a una fuerte carga con sal de las aguas residuales que es objeto de una crítica cada vez mayor.

Un problema en el lavado de las pieles en bruto consiste en que, especialmente en la elaboración de mercancía en bruto muy grasosa se puede presentar un nuevo engrase de la mercancía limpiada y simultáneamente un ensuciamiento de los aparatos en la etapa de dilución. Es por lo tanto deseable una estabilización mejorada de las flotas de lavado. Además, en el futuro se presentaran cada vez más en primer plano las cuestiones de la purificación de las aguas residuales y los costes que

esto origina.

Se ha descubierto ahora que los resultados de los procedimientos de lavado y limpieza descritos se pueden mejorar considerablemente mediante el empleo de determinados silicatos de aluminio alcalinos. Se logran así las siguientes ventajas:

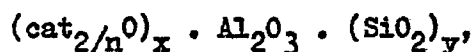
1. Se pueden suprimir total o parcialmente la sal común u otros electrolitos, ya que mediante el empleo de los silicatos de aluminio alcalinos se logra un cierto efecto de electrolito.
2. Los silicatos de aluminio alcalino tienen propiedades intercambiadoras de iones y producen una eliminación de los componentes formadores de dureza de las flotas. En especial se desactivan también los formadores de dureza que se liberan del producto a lavar durante el lavado.
3. Se evita una sobre-alcalización de las flotas. El pH se encuentra en las cantidades de aplicación usuales de silicatos de aluminio alcalinos entre 6,5 y 8,5. Queda así excluido un daño a las pieles en bruto.
4. La cantidad de sustancias activas de lavado, tales como agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos se puede reducir hasta en un 50%. Sin embargo se logra un resultado de lavado mejorado ya que el lado de pelo de las pieles se abre más y es menor la cantidad residual de suciedad.
5. Se eleva la estabilidad de las flotas por lo que también bajo condiciones críticas se evita un re-engrasado de la mercancía y las sedimentaciones de grasa y suciedad en los aparatos. De esto es responsable, además del efecto desendurecedor de los silicatos de aluminio alcalino una cierta capacidad ligadora de grasa de estas sustancias.
6. Con las propiedades arriba descritas de los silicatos de

Na-Al, es decir, ligado de la grasa, intercambio de iones, posibilidad de ahorro en agentes tensioactivos y electrolitos, va acompañado un claro descargo de las aguas residuales.

- 5 7. Según la clase del tratamiento de las aguas residuales contribuye la presencia de silicatos de aluminio alcalino en las aguas residuales a un modo de trabajo simplificado, más económico. La mezcla de las aguas residuales del curtido ácidas y las aguas residuales conteniendo silicato de aluminio alcalino conduce a unas aguas más neutras, ya que el silicato de aluminio alcalino actúa como agente de neutralización con respecto a los ácidos.
- 10

El objeto de la invención es el empleo de silicatos de aluminio alcalino, hidróinsolubles, de partícula fina, de fórmula general

15



donde cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente ión de sodio, x significa un número entre 0,7 y 1,5, y significa un número entre 0,8 y 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25  $\mu$ , preferentemente de 1 hasta 12  $\mu$ , que presentan una capacidad ligadora de calcio de 20-200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro, para lavar y limpiar pieles en bruto. La capacidad ligadora de calcio se determina según el procedimiento indicado en la parte de los ejemplos.

20

25

Los silicatos de aluminio alcalino a emplear según la presente invención se pueden obtener sintéticamente en forma sencilla, por ejemplo, por reacción de silicatos hi-

30

hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar las soluciones acuosas de los productos de partida entre sí, o un componente presente en estado sólido se puede hacer reaccionar con el otro componente, presente como solución acuosa. Mediante la mezcla de ambos componentes, presentes en estado sólido, se obtienen en presencia de agua los silicatos de aluminio deseados. También de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$  se pueden obtener silicatos de aluminio alcalino por reacción con soluciones de silicato alcalino o bien soluciones de aluminato. Finalmente se forman tales sustancias también a partir de fusión, pero este procedimiento parece industrialmente menos interesante debido a las altas temperaturas de fusión precisas y a la necesidad de tener que transformar las fusiones en productos finamente particulados.

Los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación, o transformados a una suspensión acuosa en estado finamente repartido según otros procedimientos, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50-200°C del estado amorfo al estado envejecido o bien al estado cristalino. El silicato de aluminio alcalino, amorfo o cristalino, presente en suspensión acuosa, se puede separar por filtración de la solución acuosa residual y secar a temperaturas de, por ejemplo, 50 - 800°C. Según las condiciones de secado contendrá el producto más o menos agua ligada. Productos libres de agua se obtienen a 800°C. Tienen preferencia, sin embargo, los productos que contienen agua, especialmente aquellos tal y como se obtienen al secar a 50-400°C, especialmente 50-200°C. Los productos adecuados pueden mostrar, referido a su peso total, por ejemplo, contenidos en agua de aproximadamente un

2 - 30%, en la mayoría de los casos aproximadamente un 8 -27%.

Para desarrollar el tamaño de partícula reducido deseado de 1-12  $\mu$  pueden contribuir ya las condiciones de precipitación exponiendo las soluciones de aluminato y silicato mezcladas entre sí, que también se pueden introducir simultáneamente en el recipiente de reacción, a fuertes solicitudes de cizallamiento, por ejemplo, agitando intensamente la suspensión. Si se preparan silicatos de aluminio alcalino cristalizados, estos son los que se emplean preferentemente según la presente invención, entonces se evita el desarrollo de cristales grandes, en caso dado atravesándose entre sí, mediante un lento agitación de la masa cristalizante.

A pesar de ello se puede presentar, al secar, una aglomeración indeseada de partículas de cristal, pudiendo ser recomendables retirar estas partículas secundarias en forma adecuada, por ejemplo, por aventado. También se pueden emplear los silicatos de aluminio alcalino, que se obtienen en estado más basto, si se moltura a la granulometría deseada. Para ello son adecuados, por ejemplo, los molinos y/o aventadores o bien sus combinaciones.

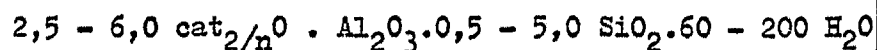
Productos preferentes son, por ejemplo, los silicatos de aluminio cristalinos, obtenidos sintéticamente, de la composición



donde cat significa un catión alcali, preferentemente un catión sodio. Es ventajoso que los cristalitos de silicato de aluminio alcalino presenten esquinas y aristas redondeadas.

Si se quieren obtener silicatos de aluminio alcalino con esquinas y aristas redondeadas, entonces se parte

ventajosamente de un preparado cuya composición molar se encuentre preferentemente en la zona de

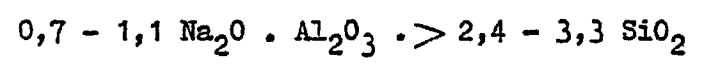


5 donde cat  $2/n$  tiene el significado arriba indicado y es especialmente el ión sodio. Este preparado se cristaliza en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado como mínimo durante media hora a  $70-120^\circ\text{C}$ , preferentemente a  $80 - 95^\circ\text{C}$  bajo agitación. El producto cristalino se  
10 aísla en forma sencilla por separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente con agua y secar los productos antes de su ulterior procesamiento. También al  
15 trabajar con un preparado cuya composición varíe poco de lo arriba indicado se obtienen aún productos con esquinas y aristas redondeadas, especialmente cuando la variación se refiere solo a uno de los cuatro parámetros de concentración arriba indicados.

Según la presente invención se pueden emplear también aquellos silicatos de aluminio alcalino, de partícula  
20 fina, insolubles en agua, que se precipitan y envejecen, o bien cristalizan en presencia de agentes de dispersión inorgánicos u orgánicos hidrosolubles. Tales productos se obtienen en forma industrialmente sencilla. Como agentes de dispersión orgánicos hidrosolubles también son adecuados los  
25 agentes tensioactivos, los ácidos sulfónicos aromáticos no de la clase de los tensioactivos y los compuestos con capacidad formadora de complejos para el calcio. Los agentes de dispersión mencionados se pueden introducir en forma arbitraria en la mezcla de reacción antes o durante la precipitación,  
30

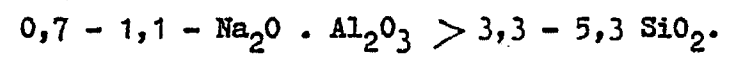
se pueden, por ejemplo, presentar como solución o disolver en la solución de aluminato y/o de silicato. Efectos especialmente buenos se logran si el agente de dispersión se disuelve en la solución de silicato. La cantidad del agente de dispersión debiera ascender como mínimo a un 0,05% en peso, preferentemente a un 0,1 - 5% en peso referido a la totalidad del preparado de precipitación. Para envejecer o bien cristalizar se calienta el producto de precipitación durante  $\frac{1}{2}$  - 24 horas a temperaturas de 50 - 200°C. Del gran número de agentes de dispersión utilizables son de mencionar, por ejemplo, sulfato de lauriléter sódico, poliacrilato sódico, difosfonato de hidroxietano y otros.

Una variante especial en su estructura cristalina de los silicatos de aluminio alcalino, a emplear según la presente invención, la representan los compuestos de fórmula general



En la posibilidad de empleo como agente auxiliar de enjabonamiento no presentan ningunas dificultades con respecto a los demás silicatos de aluminio alcalino mencionados.

Una ulterior variante de los silicatos de aluminio alcalinos, de partícula fina, insolubles en agua, a emplear según la presente invención, la representan los compuestos de fórmula

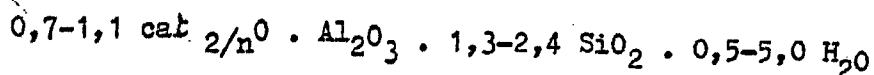


En la preparación de tales productos se parte de un preparado cuya composición molar se encuentra preferentemente en el margen

2,5 - 4,5 Na<sub>2</sub>O; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,5 - 6,5 SiO<sub>2</sub>; 50 - 110 H<sub>2</sub>O.

Este preparado se hace cristalizar en la forma usual. Ventajosamente se efectua esto calentando el preparado, bajo fuerte agitación, como mínimo durante media hora a 100 - 200°C, preferentemente a 130-160°C. El producto cristalino se aísla en forma sencilla mediante separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente los productos con agua antes de su ulterior elaboración y secar a temperaturas de 20 - 200°C. Los productos así secados contienen aún agua ligada. Si los productos se preparan en la forma descrita se obtienen cristalitas muy finos que se aglomeran a partículas esféricas, eventualmente a esferas huecas de aproximadamente 1 hasta 4 μ de diámetro.

Para el empleo según la presente invención son, además, adecuados los silicatos de aluminio alcalino que se obtienen de caolina calcinada (desestructurada) por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino acuoso. A los productos les corresponde la fórmula



donde cat significa un catión alcali, especialmente un catión sodio. La preparación de los silicatos de aluminio alcalino, a partir de caolina calcinada, conduce sin ningún gasto técnico especial directamente a un producto de partícula muy fina. El tratamiento hidrotérmico de la caolina, calcinada previamente a 500 hasta 800°C, con hidróxido alcalino acuoso se realiza a 50 hasta 100°C. La reacción de cristalización que aquí se desarrolla ha terminado por lo general después de 0,5 - 3 horas.

Las caolinas lavadas, comerciales, se componen principalmente del mineral de arcilla caolinita con la composición aproximada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , que presenta una estructura de capas. Para obtener de ellas, por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino, los silicatos de aluminio alcalino a emplear según la presente invención se precisa primeramente de una desestructuración de la caolina, lo que se realiza convenientemente calentando la caolina durante 2 hasta 4 horas a temperaturas de 500 hasta 800°C. Se forma así de la caolina la metacaolina anhidro, amorfa a los rayos X. Además de por calcinación, la desestructuración de la caolina se puede lograr también mediante tratamiento mecánico (molturación) o por tratamiento con ácido.

Las caolinas utilizables como producto de partida son polvos claros de gran pureza; sin embargo, su contenido en hierro es, con aproximadamente 2000 hasta 10.000 ppm de Fe, esencialmente superior a los valores de 20 hasta 100 ppm de Fe en los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación de soluciones de silicato alcalino y aluminato alcalino. Este mayor contenido de hierro en los silicatos de aluminio alcalino preparados de caolina no es desventajoso, ya que el hierro está incorporado, en forma de óxido de hierro, fijamente en la rejilla del silicato de aluminio alcalino y no se puede extraer por disolución. Bajo el efecto hidrotérmico del hidróxido sódico sobre la caolina desestructurada se forma un silicato de aluminio sódico con una estructura cúbica, similar a la faujasita.

Los silicatos de aluminio alcalino utilizables según la presente invención se pueden obtener de caolina cal-

cinada (desestructurada) también por tratamiento hidrotérmico con hidróxido alcalino acuoso bajo adición de dióxido de silicio o un compuesto suministrador de dióxido de silicio. La mezcla, generalmente obtenida de silicatos de aluminio alcalino de distinta estructura cristalina, se compone de partículas de cristal muy finas que tienen un diámetro inferior a  $20\ \mu$  y en la mayoría de los casos se componen hasta en un 100% de partículas inferiores a  $10\ \mu$ . En la práctica se efectúa esta reacción de la caolina desestructurada preferentemente con lejía sódica y silicato. Se forma así un silicato de aluminio sódico J, que en la literatura se denomina con varios nombres, por ejemplo, como tamiz molecular 13 X o zeolita NaX (véase O. Grubner, P. Jiru y M. Rálek, "Molekularsiebe", Berlin 1968, páginas 32, 85 - 89), si el preparado durante el tratamiento hidrotérmico preferentemente no se agita, en caso dado se introducen reducidas energías de cizallamiento y se mantiene en una temperatura preferentemente en  $10 - 20^{\circ}\text{C}$  por debajo de la temperatura de ebullición (aprox.  $103^{\circ}\text{C}$ ). El silicato de aluminio sódico J presenta una estructura cristalina cúbica similar a la de la faujasita de origen natural. La reacción de transformación se puede influenciar, especialmente por agitación del preparado, por temperatura más elevada (calor de ebullición a presión normal en el autoclave) y mayores cantidades de silicato, es decir, mediante una proporción molar del preparado de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  de como mínimo 1, especialmente 1,0 - 1,45, de manera que, además o bien en lugar de silicato de aluminio sódico J, se forme el silicato de aluminio sódico F. El silicato de aluminio sódico F se denomina en la literatura como "Zeolita P" ó "Tipo B" (véase D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", New York 1974, página 72).

El silicato de aluminio sódico F tiene una estructura similar a las zeolitas gismondina y garronita de origen natural y se presenta en forma de cristallitos de apariencia exterior esférica. En general vale que las condiciones de obtención para el silicato de aluminio sódico F y para las mezclas de J y F son menos críticas que para un tipo de cristal A puro.

El procedimiento según la presente invención para lavar y limpiar pieles en bruto se efectúa en forma conocida, por ejemplo, en artesas de torno o en la tina de curtido. Aquí se emplean los silicatos de aluminio alcalino preferentemente en combinación con agentes tensioactivos, especialmente agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos. Como agentes tensioactivos entran en consideración, ante todo, los sulfatos superiores o sulfonatos, con 8 - 18 átomos de carbono, tales como alquilsulfatos primarios y secundarios, alquilsulfonatos o alquilarilsulfonatos. Agentes tensioactivos no iónicos adecuados, son, por ejemplo, los productos de adición de 5 hasta 30 moles de óxido etilénico a alcoholes grasos superiores, alquilsulfonatos, ácidos grasos o aminas grasas con 8 - 18 átomos de carbono. Los agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos se pueden emplear ventajosamente en mezcla, pero también individualmente según el material a lavar. Además está dada la posibilidad de agregar los silicatos de aluminio alcalinos a las flotas de lavado convencionales, como agentes auxiliares especiales.

En el punto del proceso de lavado según la presente invención se necesitan 2 - 5g/l de agentes tensioactivos y 1 - 4 g/l de silicato de aluminio alcalino.

Para apoyar el efecto disolvente de grasa de la flota de limpieza durante el lavado de pieles muy grasosas

se pueden agregar, además, agentes disolventes de la grasa en cantidades de 1-5 g/l. Disolventes adecuados se seleccionan del grupo de los hidrocarburos del petróleo, hidroaromatos, alquilbencenos, y aceites minerales.

5 Mediante el empleo según la presente invención de los silicatos de aluminio alcalinoshidroinsolubles, de partícula fina, se logran las ventajas descritas al principio en comparación con el proceso de lavado tradicional. ~~Señala~~ nuevamente señaladas las mejoras en el resultado de la mercancía, el ahorro en agentes tensioactivos y sales y la mejora en la 10 calidad de las aguas residuales. Los silicatos de aluminio alcalino se pueden transformar, como polvo seco, por introducción y agitación en agua o soluciones que contengan agentes de dispersión, fácilmente en dispersiones estables y manipular bien de esta manera y diluir en agua sin dificultades. 15

#### EJEMPLOS

##### 1.- Preparación de silicatos de aluminio alcalino adecuados.

En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcla la solución de aluminato, bajo fuerte agitación, con 20 la solución de silicato. Se agita con un agitador provisto de disco dispersor a 3000 revoluciones por minuto. Ambas soluciones tienen temperatura ambiente. Bajo reacción exotérmica se forma, como producto de precipitación primario, un silicato de aluminio sódico amorfo a los rayos X. Después de agitar durante 25 20 minutos se traslada el producto de precipitación a un recipiente de cristalización donde se mantiene durante 6 horas a 90°C bajo agitación (250 revoluciones/minuto) con el fin de cristalizar. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavar ulteriormente con agua desionizada, hasta que el agua de lavado saliente tenga un pH de apro- 30

ximadamente 10, se seca el residuo de filtración. En lugar de los silicatos de aluminio sódico secados se puede emplear también como agente auxiliar de enjabonamiento la suspensión del producto de cristalización o bien la pulpa de cristal. Los contenidos de agua se determinaron por calentamiento durante una hora de los productos previamente secados a 800°C. Los silicatos de aluminio sódico lavados o bien neutralizados hasta un pH de aproximadamente 10 y después secados se molturaron a continuación en un molino de bolas. La granulometría se determinó con ayuda de una báscula de sedimentación. La capacidad ligadora de calcio de los silicatos de aluminio se determinó de la manera siguiente:

1 l de una solución acuosa, conteniendo 0,594 g de  $\text{CaCl}_2$  (= 300 mg de  $\text{CaO}/\text{l} = 30^\circ$  dureza alemana) y ajustada con  $\text{NaOH}$  diluido a un pH de 10, se mezcla con 1 g de silicato de aluminio (referido a AS). Después se agita fuertemente la suspensión durante 15 minutos a una temperatura de 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Después de separar por filtración el silicato de aluminio se determina la dureza restante x del filtrado. De esto se calcula la capacidad de ligar calcio en mg de  $\text{CaO}/\text{g}$  de AS según la fórmula:

$$(30 - x) \cdot 10.$$

Si la capacidad ligadora de calcio se determina a temperaturas más altas, por ejemplo, a 60°C, se hallan en general mejores valores que a 22°C.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

A:

- 5 Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la  
composición  
17,7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
66,6 %  $\text{H}_2\text{O}$   
0,15 kg de sosa caústica,  
9,420kg de agua  
2,445kg de un silicato comercial y ácido
- 10 silícico fácilmente soluble en alcalí,  
recien preparado, solución al  
25,8% de silicato sódico de la composición  
 $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$
- 15 Cristalización : 6 horas a  $90^\circ\text{C}$   
Secado: 24 horas a  $100^\circ\text{C}$   
Composición:  $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$   
( = 21,6 %  $\text{H}_2\text{O}$  )
- Grado de cristalización: totalmente cristalino.
- 20 Capacidad ligadora de cálcio: 170 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia  
activa.
- La distribución del tamaño de partícula determinado por análisis de sedimentación dió un máximo de partícula de  $3 - 6 \mu$ .
- 25 El silicato de aluminio sódico A muestra en el diagrama de difracción de rayos X las siguientes líneas de interferencia:  
valores  $d$ , recogidos con irradiación de  $\text{Cu-K}_\alpha$  en  $\text{Å}$

	I
	-
	12,4
	-
5	8,6
	7,0
	-
	4,1 (+)
	-
10	3,68 (+)
	3,38 (+)
	3,26 (+)
	2,96 (+)
	-
15	-
	2,73 (+)
	-
	2,60 (+)

20 Es posible que en el diagrama de difracción de rayos X no se presenten todas estas líneas de interferencia, especialmente cuando los silicatos de aluminio no están totalmente cristalizados. Por esta razón se han designado los valores  $d$  más importantes para la caracterización de estos tipos con un "(+)".

25 Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico B:

30 Precipitación: 7,63 kg de una solución de aluminato de la composición 13,2 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 8,0 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 78,8 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

2,37 kg de una solución de silicato  
sódico de la composición 8,0% de  
 $\text{Na}_2\text{O}$ ; 26,9 % de  $\text{SiO}_2$ ; 65,1 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Proporción del preparado

5 en moles: 3,24 de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,0 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,78 de  $\text{SiO}_2$ ;  
70,3 de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Cristalización: 6 horas a  $90^\circ\text{C}$ ;

Secado: 24 horas a  $100^\circ\text{C}$ ;

Composición del

10 producto secado: 0,99 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1,00 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 1,83 de  
 $\text{SiO}_2$  . 4,0 de  $\text{H}_2\text{O}$ ; (= 20,9% de  $\text{H}_2\text{O}$ )

Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redon-  
deadas;

Diámetro medio de

15 las partículas: 5,4  $\mu$

Capacidad ligadora de calcio : 172 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia  
activa.

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico C:

20 Precipitación: 12,5 kg de una solución de aluminato de la  
composición 14,5 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
80,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
2,87 kg de una solución de silicato sódico  
de la composición 8,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 26,9% de  $\text{SiO}_2$ ;  
25 65,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Proporción del  
preparado en  
moles

5,0 de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,0 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,0 de  $\text{SiO}_2$ ; 100  
de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Cristalización: 1 horas a  $90^\circ\text{C}$ ;

30

Secado: Pulverización en caliente de una suspensión del producto lavado (pH 10) a 295°C;  
Contenido en sólidos de la suspensión 46%;

5 Composición del producto secado: 0,96 de Na<sub>2</sub>O . 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,96 de SiO<sub>2</sub> . 4 de H<sub>2</sub>O;

Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redondeadas; contenido en agua 20,5%

10 Diámetro medio de las partículas: 5,4 μ.

Capacidad ligadora de calcio: 172 mg de CaO/g de sustancia activa.

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio potásico D:

15 Primeramente se prepara el silicato de aluminio sódico C. Después de separar la lejía madre y lavar la masa cristalina con agua desmineralizada hasta un pH de 10 se suspende el residuo de filtración en 6,1 litros de una solución al 25% de KCl. La suspensión se calienta brevemente a 80-90°C; después se enfría y se vuelve a separar por filtración y se lava.

20

Secado: 24 horas a 100°C;

25 Composición del producto seco: 0,35 de Na<sub>2</sub>O . 0,66 de K<sub>2</sub>O . 1,0 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,96 de SiO<sub>2</sub> . 4,3 de H<sub>2</sub>O ; (contenido en agua 20,3%).

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico E:

30 Precipitación: 0,76 kg de solución de aluminato de la composición: 36,0% de Na<sub>2</sub>O, 59,0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,0% de agua

0,94 kg de sosa cáustica,  
 9,49 kg de agua,  
 3,94 kg de una solución de silicato sódico comercial de la composición:  
 8,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 36,9% de  $\text{SiO}_2$ , 65,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

5  
 Cristalización: 12 horas a  $90^\circ\text{C}$ ,  
 Secado: 12 horas a  $100^\circ\text{C}$ ,  
 Composición: 0,9 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 3,1 de  $\text{SiO}_2$   
 10 . 5 de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Grado de cristalización: totalmente cristalino.

El máximo de tamaño de partícula era de 3 - 6  $\mu$ ,

Capacidad ligadora de calcio: 110 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia activa.

15 El silicato de aluminio E muestra en el diagrama de difracción de rayos  $\text{X}$  las siguientes líneas de interferencia: valores  $d$ , recogidos con irradiación de  $\text{Cu-K}$  en  $\text{\AA}$

20 14,4  
 -  
 8,8  
 -  
 -  
 4,4  
 25 -  
 3,8  
 -  
 -  
 -  
 30 -

	2,88
	2,79
	-
	2,66
5	-
	<u>Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico F:</u>
10	Precipitación: 10,0 kg de una solución de aluminato de la composición: 0,84 kg de $\text{NaAlO}_2$ + 0,17 kg de $\text{NaOH}$ + 1,83 kg de $\text{H}_2\text{O}$ ; 7,16 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9% de $\text{SiO}_2$ , 65,1% de $\text{H}_2\text{O}$ ;
15	Cristalización: 4 horas a $150^\circ\text{C}$ ; Secado: Pulverización en caliente de una suspensión al 30% del producto lavado (pH 10);
20	Composición del producto secado: $0,98$ de $\text{Na}_2\text{O}$ . $1$ de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . $4,12$ de $\text{SiO}_2$ . $4,9$ de $\text{H}_2\text{O}$ ; Las partículas tienen forma esférica; el diámetro de las esferas asciende en promedio aproximadamente a 3-6 $\mu$ .
	Capacidad ligadora de calcio: 132 mg de $\text{CaO}$ /g de sustancia activa a $50^\circ\text{C}$ .
25	<u>Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico G:</u>
30	Precipitación: 7,31 kg de aluminato (14,8% de $\text{Na}_2\text{O}$ , 9,2% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 76,0% de $\text{H}_2\text{O}$ ) 2,69 kg de silicato (8,0% de $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9% de $\text{SiO}_2$ , 65,1% de $\text{H}_2\text{O}$ );

Proporción del  
preparado en moles: 3,17 de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,0 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,82 de  $\text{SiO}_2$ ,  
62,5 de  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Cristalización: 6 horas a  $90^\circ\text{C}$ ;

5 Composición del producto secado: 1,11 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  .  
1,89 de  $\text{SiO}_2$ , 3,1 de  $\text{H}_2\text{O}$   
( = 16,4% de  $\text{H}_2\text{O}$ );

Estructura del cristal: Tipo mixto estructural en proporción  
1:1;

10 Forma del cristal: . cristalitos redondeados;

Diámetro medio de las partículas: 5,6  $\mu$ .

Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia ac-  
tiva a  $50^\circ\text{C}$ .

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

15 H, preparado de caolina;

1. Desestructuración de la caolina.

Para la activación de la caolina natural se ca-  
lentarón muestras de 1 kg durante 3 horas a  $700^\circ\text{C}$  en crisoles  
de material refractario. Se transformó así la caolina crista-  
lina  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot s \text{H}_2\text{O}$  en la metacaolina amorfa  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
20  $2 \text{SiO}_2$ .

2. Tratamiento hidrotérmico de la metacaolina.

En un recipiente provisto de agitador se intro-  
dujo lejía alcalina y en ella se agitó la caolina calcinada a  
25 temperaturas entre 20 y  $100^\circ\text{C}$ . La suspensión se calentó bajo  
agitación a la temperatura de cristalización de 70 a  $100^\circ\text{C}$  y  
se mantuvo a esta temperatura hasta terminar el proceso de cris-  
talización. A continuación se separó la lejía madre por suc-  
ción, el residuo se lavó con agua hasta que el agua de lavado  
30 saliente tenía un pH de 9 hasta 11. La torta de filtración se

seco y a continuación se desmenuzó a un polvo fino o bien se molturó para retirar los aglomerados formados al secar. Este proceso de molturación se suprime cuando el residuo de filtración se sigue elaborando en húmedo o cuando el secado se efectúa a través de un secador por pulverización o secador en corriente. El tratamiento hidrotérmico de la caolina calcinada se puede realizar también trabajando en forma continua.

Preparado: 1,65 kg de caolina calcinada  
13,35 kg de NaOH al 10%, mezclado a temperatura ambiente

Cristalización: 2 horas a 100°C,

Secado: 1 hora a 160°C en el armario secador bajo vacío,

Composición: 0,88 de Na<sub>2</sub>O . 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2,14 de SiO<sub>2</sub> . 3,5 de H<sub>2</sub>O (= 18,1% de H<sub>2</sub>O);

Estructura del cristal: tipo mixto estructural como el silicato de aluminio sódico G, pero en proporción 8:2.

Diámetro medio de las partículas: 7,0 μ.

Capacidad ligadora de calcio: 126 mg de CaO/g de sustancia activa.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

J preparado de caolina:

La desestructuración de la caolina y el tratamiento hidrotérmico se efectuó en forma análoga a como indicado bajo H.

Preparado: 2,6 kg de caolina calcinada,  
7,5 kg de NaOH al 50%,  
7,5 kg de silicato,  
51,5 kg de agua desionizada,

La mezcla se efectua a temperatura ambiente;

Cristalización: 24 horas a 100°C, sin agitar;

Secado: 2 horas a 160°C en el armario secador en vacío,

5 Composición: 0,93 de Na<sub>2</sub>O . 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 3,60 de SiO<sub>2</sub> . 6,8 de H<sub>2</sub>O (=24,6% de H<sub>2</sub>O);

Estructura del cristal: silicato de aluminio sódico J según la definición anterior, cristalitas cúbicos,

10 Diámetro medio de las partículas: 8,0 μ,

Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de CaO/g de sustancia activa.

EJEMPLO 1.-

Lavado de pieles de oveja grasosas en bruto, muy ensuciadas.

15 A. Receta standard.

Lavado previo:

Temperatura: aproximadamente 35°C

Proporción de flota: 1 : 20

Tiempo: 60 minutos

20 Receta: 2 g/l (AS) alquil-sulfato comercial de la longitud de cadena C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub>

4 g/l de una mezcla de un 15% de alquilfenol + 9 EO y

25 84% de hidrocarburos de petroleo, enjuagado a 35°C,

Lavado principal:

Temperatura: aproximadamente 35°C

30 Proporción de flota: 1 : 20

	Tiempo:	60 minutos
	Receta:	15 g/l de sal común
5		2 g/l de (AS) de alquilsulfa- to comercial de la longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$
		4 g/l de una mezcla de 15 % de alquilfenol + 9 EO y 85% de hidrocarburos de petro- leo.
10		1 g/l de un agente blanqueador de pieles usual en combinación con blanqueadores ópticos Enjuagado a unos 35°C.
	<u>B. Receta según la presente invención.</u>	
15	<u>Lavado previo</u>	
	Temperatura:	aproximadamente 35°C
	Proporción de flota:	1 : 20
	Tiempo:	60 minutos
20	Receta:	0,0 g/l de (AS) alquilsul- fato comercial de la longitud de cadena $C_{12}-C_{18}$
		1,0 g/l de un silicato de Na-Al de los ejemplos A - J.
25		3,0 g/l de una mezcla de 15% de alquilfenol + 9 EO y 85% de hidrocarburos de pe- troleo
		Enjuagado a unos 35°C.
	<u>Lavado principal</u>	
30	Temperatura:	aproximadamente 35°C

5	Proporción de flota:	1 : 20
	Tiempo	60 minutos
	Receta:	1 g/l de (AS) alquilsulfato comercial de la longitud de cadena C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>
		1 g/l de un silicato de Na-Al de los ejemplos A - J,
10		3 g/l de una mezcla de 15% de alquilfenol + 9 EO y 85% de hidrocarburos de petróleo
		1 g/l de un agente blanqueador de pieles comercial en combinación con blanqueadores ópticos
15		Enjuagado a unos 35°C.

Receta	A	B
Tacto	normal algodones	igual
Juego de los pelos	menos abiertos	suelos, más abiertos
Blanqueo	normal	más claro, más limpios

25	<u>EJEMPLO 2.-</u>	
	Lavado de pieles de oveja grasosas en bruto.	
	A. <u>Receta standard.</u>	
	<u>Lavado previo.</u>	
	Temperatura:	aproximadamente 35°C
	Proporción de flota:	1 : 20
30	Tiempo:	60 minutos

5 Receta: 2 g/l de (AS) bencenosulfonato al-  
 quílico comercial  
 4 g/l de una mezcla de  
 15% de alquilfenol + 9 EO y  
 85% de hidroaromatos, por ejemplo,  
 decalina  
 Enjuagado a unos 35°C.

Lavado principal.

10 Temperatura aproximadamente 35°C  
 Proporción de flota: 1:20  
 Tiempo: 60 minutos  
 Receta: 15 g/l de sal común  
 2 g/l de (AS) alquilsulfato  
 comercial con la longitud de cadena C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>  
 15 4 g/l de una mezcla de  
 15% de alquilfenol + 9 EO  
 85% de hidroaromatos, por ejem-  
 plo, decalina,  
 Enjuagado a unos 35°C

20 B. Recetas según la presente invención.

Lavado previo.

25 Temperatura: aproximadamente 35°C  
 Proporción de flota: 1 : 20  
 Tiempo: 60 minutos  
 Receta: 1 g/l de (AS) alquilbenceno-  
 sulfonato comercial  
 1 g/l de un silicato de Na-Al  
 de los ejemplos A - J  
 4 g/l de una mezcla de  
 15% de alquilfenol + 9 EO  
 30

85% de hidroaromatos, por  
ejemplo, decalina  
Enjuagado a 35°C.

Lavado principal.

5 Temperatura: aproximadamente 35°C  
Proporción de flota: 1 : 20  
Tiempo: 60 minutos  
Receta: 1 g/l de alquilsulfato  
comercial de la longitud de cadena C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>  
10 4 g/l de una mezcla de  
15% de alquifenol + 9 EO  
85% de hidroaromatos,  
tal como por ejemplo decalina  
Enjuagado a unos 35°C

15 Según el ejemplo II B se logra un empleo más  
reducido de WAS, un mejor efecto de lavado y una lana más  
suelta y abierta.

EJEMPLO 3.-

20 Lavado de pieles en bruto, conteniendo poca grasa natural,  
por ejemplo, pieles de ternera o potro.

A. Receta standard.

Temperatura: aproximadamente 30°C  
Proporción de flota: 1 : 20  
Tiempo: 60 minutos  
25 Receta: 15 g/l de sal común  
2-3 g/l de (AS) alquil-  
sulfato comercial, longitud de cadena C<sub>12</sub>-  
C<sub>18</sub>, enjuagado a uno 30°C

B. Receta según la presente invención.

30 Temperatura: aproximadamente 30°C.

Proporción de flota: 1:20  
Tiempo: 60 minutos  
Receta: 1-2 g/l de (AS) de al-  
quilsulfato comercial, longitud de ca-  
dena C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>  
1 g/l de un silicato de  
Na-Al de los ejemplos A - J  
Enjuagado a 30°C.

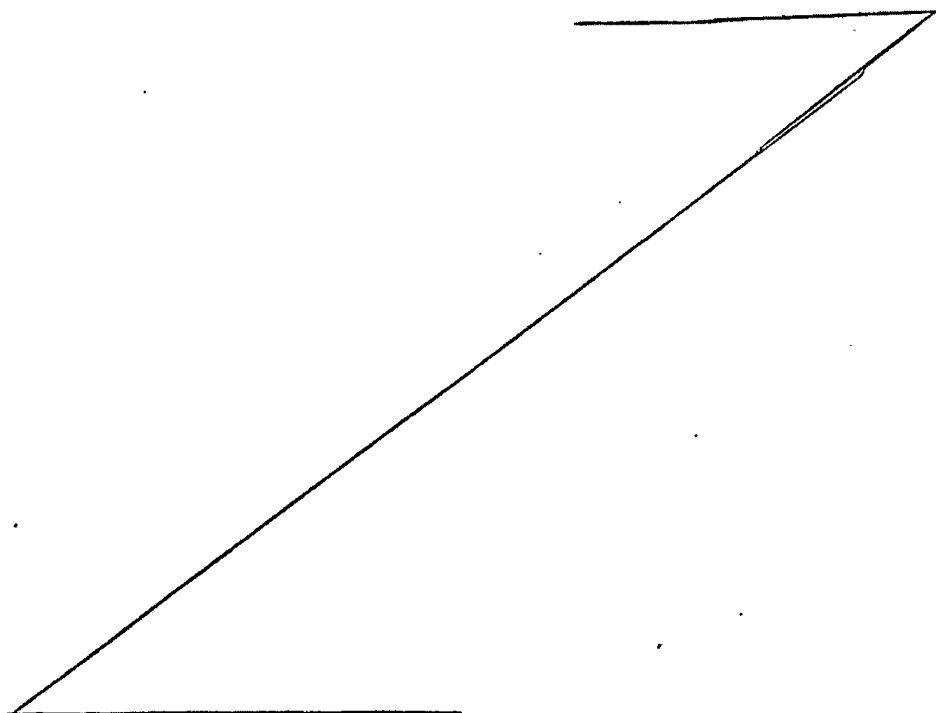
5

Con el lavado según el ejemplo 3 B con solo  
la mitad de WAS, sin sal común, se logra un efecto de lavado  
igual de bueno, con buen juego de los pelos, como según el  
ejemplo 3 A.

10

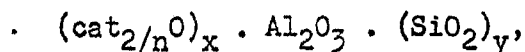
Descrita suficientemente la naturaleza del  
invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-  
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-  
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuan-  
to no alteren su principio fundamental.

15



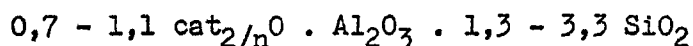
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para lavar y limpiar pieles en bruto, caracterizado porque en una primera etapa se preparan silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua, de fórmula:

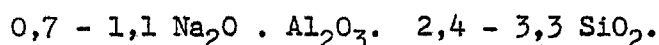


donde cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente un ión sodio, x representa un número de 0,7-1,5 e y un número de 0,8-6, preferentemente 1,3-4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25 u, preferentemente 1 hasta 12 u, y que tiene una capacidad ligadora de calcio de 20-200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro, por reacción de aluminato alcalino o silicato alcalino, preferentemente en solución acuosa, separación y secado del producto, por tratamiento hidrotérmico de caolina calcinada con alcali acuoso y separación y secado del producto y, en una segunda etapa, los silicatos de aluminio alcalino, así obtenidos, se suspenden en agua en una cantidad de 5 - 80 g/l y, en caso dado, se agregan agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos en una cantidad de 10 - 50 g/l y/o curtiertes al cromo, curtiertes sintéticos y/o vegetales y con esta flota de tratamiento se lavan y limpian las pieles en bruto a 15- 50°C en la zona pH ácida durante 10 - 300 minutos, con lo que se presenta una reacción de los colágenos de las fibras de cuero, y a continuación se enjuaga con agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los silicatos de aluminio alcalino corresponden a la fórmula general

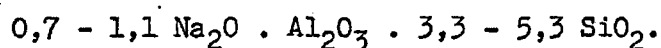


3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos productos que corresponden a la fórmula general



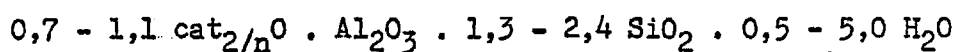
5

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos productos que corresponden a la fórmula general



10

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean productos obtenidos de caolina calcinada que corresponden a la fórmula general.



15

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque se emplean agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.

20

7.- Procedimiento según la reivindicación 1-6, caracterizado porque se combina con productos de adición de 5-30 moles de óxido etilénico o alcoholes grasos superiores, alquifenoles, ácidos grasos o aminas grasas con 8 - 18 átomos de carbono y/o alquilsulfonatos primarios y secundarios, alquilsulfonatos o alquilarilsulfonatos con 8 - 18 átomos de carbono.

25

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque los agentes tensioactivos aniónicos y/o no iónicos se emplean en cantidades de 0,3-1,5 g/l de silicato y 0,15-1,0 g/l de agente tensioactivo.

9.- Procedimiento para lavar y limpiar pieles en bruto, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

1<sup>o</sup> ABR. 1979

Madrid,

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GOMEZ GARCIA Y CAÑAS  
D. P. 