

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11	471773	10 A1
21	22		FECHA DE PRESENTACION
14 JUL. 1978			

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

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 27 32 217.4	16 de julio de 1.977	República Federal Alemana.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	21 CLASIFICACION INTERNACIONAL	22 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	
24 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL CUERO DURANTE SU CURTIDO.		
71 SOLICITANTE (S)		
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Düsseldorf, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Juergen Plapper, Dr. Klaus Schumann, Dr. Milan Johann Schwuger, Dr. Heinz Gerd Smolka, Emanuel Arndt, Emil Ruscheinsky.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO		

Uno de los problemas más actuales en la fabricación de cuero es la sustitución parcial o total de los agentes auxiliares que solicitan considerablemente las aguas residuales de los servicios. Esto es el caso en medida especial en el desengrasado y precurtido de los cueros en tripa así como en el curtido de las pieles de pelo y cueros. Aquí se emplean, además de los curtientes, ulteriores agentes auxiliares tales como agentes disolventes y desengrasantes, agentes tensioactivos, electrolitos, fosfatos, agentes de neutralización, etc.

La invención tiene por objeto reducir el empleo de productos químicos y aliviar la carga de las aguas residuales durante la fabricación de cuero. Para esta finalidad se emplean, según la presente invención, determinados silicatos de aluminio alcalinos que pueden sustituir parcial o totalmente los agentes auxiliares generalmente empleados y que, debido a su compatibilidad ecológica, conducen a una considerable mejora de la situación de las aguas residuales.

El empleo de los silicatos de aluminio alcalinos ha demostrado ser especialmente útil en los siguientes procesos:

A. Desengrase y curtido previo de cueros en tripa.

Los cueros en tripa frecuentemente empleados hoy día como material de partida para la fabricación del cuero están tratados previamente con sales y ácidos y conservados de esta manera. El pH del material en este estado es de 2.

En el desengrase que se realiza antes del curtido propiamente dicho se ha de prestar atención para evitar un daño de la estructura de la piel por hinchamiento o esponjamiento. Esto se realiza por lo general mediante soluciones salinas concentrada (6° - 8°/Bé). Para desengrasar se le agregan a las

flotas, según la clase del curtido previsto, agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos y, eventualmente también disolventes.

5 Desde que se conoce el efecto curtiente de los polifosfatos se agregan al reblandecer y desengrasar el material de piel polifosfatos tales como hexametrafosfatos. Por su débil efecto curtiente se evita el esponjamiento.

10 El efecto curtiente mismo, sin embargo, no está tan destacado como para que ya quede fijado en este estado de la fabricación del cuero el carácter del mismo.

El empleo de silicatos de aluminio alcalino en el desengrase y precurtido de cloros en tripa conduce especialmente a las siguientes ventajas:

- 15 1. Mediante el ahorro de fosfatos se reduce la eutrofización de las aguas, provocada por las aguas residuales que contienen fosfato.
2. Se puede prescindir parcial o totalmente del empleo de disolventes para el desengrase de los cueros en tripa.
3. Los silicatos de aluminio alcalino presentan una considerable capacidad ligadora de ácido y actúan así desacidificantes.
- 20 4. La formación de los molestos complejos teñidos de cromofosfato conocida por el empleo de los polifosfatos se evita en el curtido al cromo a continuación.

#### 25 B. Curtido de pieles de pelo y cuero.-

La clase de curtido más importante es el curtido al cromo. Este se basa en la formación del complejo Azido y de la aglomeración de las sales de cromo básicas con los grupos carboxilo del colágeno.

30 Además, también otras sales metálicas, básicas, ta-

les como las del hierro, aluminio, circonio, titanio y del silicio tienen propiedades curtientes. En la práctica se han impuesto sin embargo solamente determinados curtientes de aluminio y sales de circonio como curtientes combinados. Los compuestos de silicio prácticamente no se emplean ya que los productos de partida, en la mayoría de los casos silicatos especiales, son de difícil manipulación en el medio curtiente ácido. Además, la calidad del cuero, especialmente después del envejecimiento, es en la mayoría de los casos insuficiente ya que se puede presentar un endurecimiento, un tacto áspero y una pérdida en la resistencia al rasgado.

El empleo de los silicatos de aluminio alcalino, especialmente en el curtido al cromo o bien en el curtido combinado con curtientes de cromo, de aluminio y de silicio, conduce a las siguientes ventajas:

1. Mediante reducción de la cantidad de los curtientes al cromo se logra un considerable alivio de las aguas residuales en las fábricas de curtidos. El contenido en cromo se reduce así en forma sobreproporcional. Con una reducción de la cantidad de cromo en un 50% en la flota contienen las aguas residuales, en comparación con el curtido al cromo puro, solo hasta un 15% de la cantidad usual, tal y como se desprende de una publicación del doctor. Ing. Siegfried Felten in "Wasser, Luft und Betrieb", cuaderno 3, 1964.

2. Las desventajas descritas de los curtientes de silicio se evitan ya que los silicatos de aluminio alcalino en el medio ácido presente durante el curtido (pH 3 - 4,5) se disuelven en finísima repartición a sales sódicas, sales de aluminio y ácidos silícicos polímeros.

3. En el curtido combinado actúan los silicatos de aluminio al

calino, por el autoconsumo del ácido, como autoamortiguantes.

Se puede por lo tanto prescindir del empleo adicional de agentes amortiguantes. Al mismo tiempo se refuerza el efecto curtiende.

5 4. En la neutralización del cuero al cromo se pueden emplear los silicatos de aluminio alcalino: a emplear según la presente invención como agentes de neutralización sin que el cuero se tiña desagradablemente verde por los polifosfatos. Actúan aquí simultáneamente como sal enmascarante con lo que se evita la precipitación de sales de cromo altamente básicas. Adicionalmente se logra un efecto curtiende ulterior.

10 5. La sal común y los demás electrolitos se pueden suprimir parcial o totalmente, conteniendo las aguas residuales, en comparación con los demás procedimientos, solo reducidas cantidades de electrolitos.

15 6. Los silicatos de aluminio alcalino se pueden almacenar y manipular con facilidad y sin peligro.

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



25 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 anhídrido, en la fabricación del cuero. La capacidad ligadora de calcio se determina según el procedimiento indicado en la parte de los ejemplos.

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

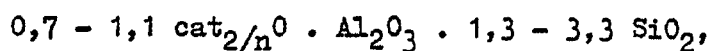
Los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación, o transformados a una suspensión acuosa en estado finamente repartido según otros procedimientos, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50-200°C del estado amorfo al estado envejecido o bien al estado cristalino. El silicato 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.

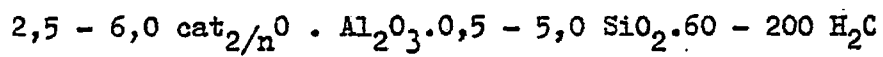
Productos preferentes son, por ejemplo, los silicatos de aluminio cristalinos, obtenidos sintéticamente, de la composición



donde cat significa un catión alcali, preferentemente un ca-

ti3n 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 composici3n molar se encuentre preferentemente en la zona de

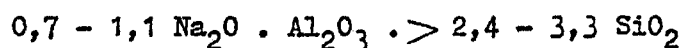


donde  $\text{cat}_{2/n}$  tiene el significado arriba indicado y es especialmente el i3n sodio. Este preparado se cristaliza en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado como m3nimo durante media hora a 70-120°C, preferentemente a 80 - 95°C bajo agitaci3n. El producto cristalino se aísla en forma sencilla por separaci3n de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente con agua y secar los productos antes de su ulterior procesamiento. Tambi3n al trabajar con un preparado cuya composici3n varíe poco de lo arriba indicado se obtienen a3n productos con esquinas y aristas redondeadas, especialmente cuando la variaci3n se refiere solo a uno de los cuatro parámetros de concentraci3n arriba indicados.

Seg3n la presente invenci3n se pueden emplear tambi3n aquellos silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, que se precipitan y envejecen, o bien cristalizan en presencia de agentes de dispersi3n inorgánicos u orgánicos hidrosolubles. Tales productos se obtienen en forma industrialmente sencilla. Como agentes de dispersi3n orgánicos hidrosolubles tambi3n son adecuados los agentes tensioactivos, los ácidos sulf3nicos aromáticos no de

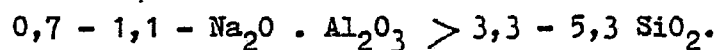
la clase de los tensioactivos y los compuestos con capacidad formadora de complejos para el calcio. Los agentes de dispersión mencionados se pueden introducir en forma arbitraria en la mezcla de reacción antes o durante la precipitación, se pueden, por ejemplo, presentar como solución o disolver en la 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

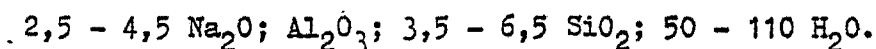


En la posibilidad de empleo como agente auxiliar de enjabonamiento no presentan ningunas dificultades con respecto a los demás silicatos de aluminio alcalino mencionados.

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

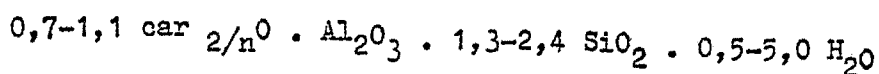


En la preparación de tales productos se parte de un preparado cuya composición molar se encuentra preferentemente en el  
5 margen



Este preparado se hace cristalizar en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado, bajo fuerte  
10 agitación, como mínimo durante media hora a  $100 - 200^\circ\text{C}$ , preferentemente a  $130-160^\circ\text{C}$ . El producto cristalino se aísla en forma sencilla mediante separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente los productos con  
15 agua antes de su ulterior elaboración y secar a temperaturas de  $20 - 200^\circ\text{C}$ . Los productos así secados contienen aún agua ligada. Si los productos se preparan en la forma descrita se obtienen cristalitas muy finas que se aglomeran a partículas esféricas, eventualmente a esferas huecas de aproximadamente  
20 hasta  $4 \mu$  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  
25 les corresponde la fórmula



donde cat significa un catión alcali, especialmente un catión sodio. La preparación de los silicatos de aluminio alcalino,  
30 a partir de caolina calcinada, conduce sin ningún gasto técnico

co 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  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ , 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 hidrotér-

mico del hidróxido sódico sobre la caolina desestructurada se forma un silicato de aluminio sódico con una estructura cúbica, similar a la faujasita.

5 Los silicatos de aluminio alcalino utilizables según la presente invención se pueden obtener de caolina calcinada (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 alcali-  
10 no 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  
15 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 (veáse O. Grubner, P. Jiru y M. Rálek, "Molekularsiebe", Berlin 1968, páginas 32, 85 - 89), si el preparado durante el tra-  
20 tamiento 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 cristali-  
25 na 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 propor-  
30 ción molar del preparado de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  de como mínimo 1, es-

pecialmente 1,0 - 1,45, de manera que, además o bién 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" (veáse 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 cristalitos 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 desengrasado y el curtido previo de los cueros en tripa se efectua en forma conocida, por ejemplo, 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 aniónicos entran en consideración, ante todo, los sulfatos superiores o sulfonatos con 8-18 átomos de carbono, los 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, alquilfenoles, 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 tratar. Al mismo tiempo está dada la posibilidad de agregar los silicatos de aluminio alcalino como agente auxiliar especial a las flotas convencionales, o emplearlos combinados en conexión con una reducida proporción de curtientes al cromo ácidos.

En el caso del procedimiento de la presente invención se necesitan 10-50g/l de agentes tensioactivos y 10-50 g/l de silicato de aluminio alcalino.

5 Para apoyar el efecto disolvente de grasa de la flota de limpieza al desengrasar cueros en tripa fuertemente grasosos se pueden agregar, además, disolventes de grasa en cantidades de 50-100 g/l. Los disolventes adecuados se seleccionan del grupo de los hidrocarburos del petróleo, hidroaromatos, alquilbencenos y aceites minerales. Por lo general se puede, sin embargo, prescindir del empleo de disolventes.

10 El curtido de las pieles de pelo y de los cueros se efectúa asimismo en la forma usual empleándose, según la clase del cuero, los curtientes conocidos, por ejemplo, curtientes vegetales-sintéticos, curtientes de cromo, etc empleando electrolitos, tales como sal común, ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fórmico o ácido acético, etc. El picado y el curtido se pueden combinar entre sí en forma conocida. A continuación se puede realizar un curtido ulterior y engrasado del cuero.

15 El empleo de los silicatos de aluminio alcalino en los procesos de curtido mencionados asciende a 5-80 g/l de caldo de cultivo.

20 También en la neutralización del cuero se pueden emplear ventajosamente los silicatos de aluminio alcalinos, ya que estos se descomponen en medio ácido bajo ligazón del ácido y formación de sales alcalinas y aluminio así como ácidos silícicos polímeros. En este caso se precisan de 2 a 20 g/l de silicato de aluminio alcalino.

25 Mediante el empleo según la presente invención de los silicatos de aluminio alcalino finamente particulados, in-

solubles en agua, se logran las ventajas inicialmente descri-  
tas en comparación con los procesos tradicionales. Los silica-  
tos de aluminio alcalino se pueden transformar fácilmente en  
dispersiones estables por introducción como polvos secos en  
5 agua o soluciones que contengan agentes dispersantes, y mani-  
pular bien de esta manera y sin dificultad diluir con agua.

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  
10 la solución de silicato. Se agita con un agitador provisto de  
disco dispersor a 3000 revoluciones por minuto. Ambas solucio-  
nes 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 du-  
15 rante 20 minutos se traslada el producto de precipitación a  
un recipiente de cristalización donde se mantiene durante 6  
horas a 90° 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 desioni-  
20 zada, hasta que el agua de lavado saliente tenga un pH de apro-  
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  
25 contenidos de agua se determinaron por calentamiento durante  
una hora de los productos previamente secados a 800°C. Los si-  
licatos 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 de-  
30 terminó con ayuda de una báscula de sedimentación. La capaci-

dad 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  $20^\circ\text{C}$  ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ). 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  $60^\circ\text{C}$ , se hallan en general mejores valores que a  $22^\circ\text{C}$ .

#### Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

##### A:

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 silícico fácilmente soluble en alcalí, recién preparado, solución al 25,8% de silicato sódico de la composición  $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$

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

30 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.

Capacidad ligadora de calcio: 170 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia  
 activa.

5

La distribución del tamaño de partícula determinado por análisis de sedimentación dió un máximo de partícula de 3 - 6  $\mu$ .

10

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  $\text{Å}$

15

I

-

12,4

-

8,6

7,0

-

20

4,1 (+)

-

3,68 (+)

3,38 (+)

3,26 (+)

25

2,96 (+)

-

-

2,73 (+)

-

30

2,60 (+)

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 "(+)".

Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico B:

10 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  $\text{H}_2\text{O}$ ;

15 Proporción del preparado 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  $100^\circ\text{C}$ ;

20 Composición del 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 redondeadas;

25 Diámetro medio de las partículas: 5,4  $\mu$

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

30 Condiciones para la preparación del silicato de aluminio sódico C:

- 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  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 5 2,87 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 26,9% de  $\text{SiO}_2$ ; 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  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- 10 Cristalización: 1 horas a  $90^\circ\text{C}$ ;
- Secado: Pulverización en caliente de una suspensión del producto lavado (pH 10) a  $295^\circ\text{C}$ ;
- Contenido en sólidos de la suspensión 46%;
- 15 Composición del producto secado: 0,96 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 1,96 de  $\text{SiO}_2$  . 4 de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redondeadas; contenido en agua 20,5%
- 20 Diámetro medio de 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 potásico D:
- 25 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  $\text{KCl}$ . La suspensión se calienta brevemente a  $80-90^\circ\text{C}$ ; después se enfría y se vuelve a separar por filtración y se
- 30 lava.

Secado: 24 horas a 100°C;

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:

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 caústica,  
9,49 kg de agua,  
3,94 kg de una solución de silicato sódico comercial de la composición:  
8,0% de Na<sub>2</sub>, 36,9% de SiO<sub>2</sub>, 65,1% de  
H<sub>2</sub>O;

Cristalización: 12 horas a 90°C,

Secado: 12 horas a 100°C,

Composición: 0,9 de Na<sub>2</sub>O . 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 3,1 de SiO<sub>2</sub>  
. 5 de H<sub>2</sub>O;

Grado de cristalización: totalmente cristalino.

El máximo de tamaño de partícula era de 3 - 6 μ,

Capacidad ligadora de calcio: 110 mg de CaO/g de sustancia activa.

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

14,4

-

8,8

	-
	-
	4,4
	-
5	3,8
	-
	-
	-
	-
10	2,88
	2,79
	-
	2,66
15	-

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico F:

	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 $\text{H}_2\text{O}$ ;
20		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 $\text{H}_2\text{O}$ ;
	Cristalización:	4 horas a $150^\circ\text{C}$ ;
25	Secado:	Pulverización en caliente de una suspensión al 30% del producto lavado (pH 10);
	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 $\text{H}_2\text{O}$ ;
30		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 CaO/g de sustancia activa a 50°C.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

5

G:

Precipitación: 7,31 kg de aluminato (14,8% de Na<sub>2</sub>O, 9,2% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 76,0% de H<sub>2</sub>O)

2,69 kg de silicato (8,0% de Na<sub>2</sub>O, 26,9% de SiO<sub>2</sub>, 65,1% de H<sub>2</sub>O);

10

Proporción del preparado en moles: 3,17 de Na<sub>2</sub>O, 1,0 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,82 de SiO<sub>2</sub>, 62,5 de H<sub>2</sub>O;

Cristalización: 6 horas a 90°C;

Composición del producto secado: 1,11 de Na<sub>2</sub>O . 1 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 1,89 de SiO<sub>2</sub>, 3,1 de H<sub>2</sub>O  
( = 16,4% de H<sub>2</sub>O);

15

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

Forma del cristal: cristalitos redondeados;

20

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

Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de CaO/g de sustancia activa a 50°C.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico

H; preparado de caolina;

25

1. Desestructuración de la caolina.

Para la activación de la caolina natural se calentaron muestras de 1 kg durante 3 horas a 700°C en crisoles de material refractario. Se transformó así la caolina cristalina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2 SiO<sub>2</sub> . s H<sub>2</sub>O en la metacaolina amorfa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

30

2 SiO<sub>2</sub>.

## 2. Tratamiento hidrotérmico de la metacaolina.

En un recipiente provisto de agitador se introdujo lejía alcalina y en ella se agitó la caolina calcinada a temperaturas entre 20 y 100°C. La suspensión se calentó bajo agitación a la temperatura de cristalización de 70 a 100°C y se mantuvo a esta temperatura hasta terminar el proceso de cristalización. A continuación se separó la lejía madre por succión, el residuo se lavó con agua hasta que el agua de lavado saliente tenía un pH de 9 hasta 11. La torta de filtración se secó 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 horas 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:

5 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,

10 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,

15 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,

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

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

EJEMPLOS

EJEMPLO 1.-

25 Desengrasado y curtido previo de cueros en tripa de oveja para cueros de forro curtidos en forma vegetable.

Cueros en tripa de oveja ( pH 1,8 en el cuero) se batanan con

50% de agua 38°C,

30 3% de alquilfenolpoliglicoléter (9,5 EO),

5 5% de silicato de Na-Al según el ejemplo A, B, E, durante 90 minutos en la tina, a continuación se diluyen con 100% de agua de 38°C y se batana durante otros 60 minutos (pH del cuero 3,8 - 4,0). La flota se desecha y se enjuaga con agua a 35°C durante 15 minutos.

Curtido:

Los cueros desengrasados y previamente curtidos se batanan con

100% de agua 25°C,

10% de un curtiente sintético, de curtido claro y suave, de la clase comercial, durante 15 minutos, a continuación se batana con un

15 4% de aditivo de un agente engrasador comercial, estable al curtiente, durante 45 minutos en la misma flota,

se agregan conjuntamente

10% de curtiente Mimosa (polvo

10% de curtiente quebracho (polvo

20 y se curte durante 4 horas. Los cueros se tratan a continuación en la nueva flota con un 100% de agua y 0,5% de ácido oxálico durante 30 minutos y se aclaran ajustándose el pH en el baño a aproximadamente 4,1 - 4,2.

Después de enjuagar los cueros durante 10 minutos a 25°C se estiran y se secan colgados en la forma usual.

25 Si las cantidades de sal o polifosfatos superiores necesarias en otros casos y ecológicamente incompatibles durante el desengrase y el curtido previo se obtienen cueros para forros de buena calidad.

EJEMPLO 2.-

30 Desengrase y curtido previo de cueros en tripa de oveja para

cueros de vestimenta de napa, curtidos al cromo.

5 Los cueros en tripa descarnados se desengrasan y se curten previamente como en el ejemplo 1 (pH 3,8-4,0 en la tripa). A continuación se enjuaga a 35°C hasta que la flota esté clara.

Curtido:

100% de agua 25°C,

5% de un curtiente comercial, estable al curtiente al cromo, sintético, de curtido claro,

10 30 minutos en la tina, a continuación adición de un

20% de un curtiente al cromo comercial, de curtido suave;

15 duración del curtido 5 horas (pH aprox. 3,8 en el baño).

Los cueros se ponen en caballetes durante 1-2 días y a continuación se laminan.

Curtido ulterior:

200% de agua 45°C

20 enjuagados durante 10 minutos, flota nueva,

100% de agua 45°C,

3% de un curtiente al cromo comercial, de curtido suave, tiempo de pasada 15 minutos,

25 2% de un agente engrasador estable a la luz y estable al curtiente de cromo, 45 minutos,

4% de un curtiente auxiliar neutro, de curtido suave, tiempo 30 minutos,

pH 4,4 en el baño, a continuación enjuague a 50°C, 10 minutos.

Engrasado:

150% de agua 50°C,  
5-7% de agente engrasador de cueros comercial,  
reblandeciente, natural o sintético, tiempo  
45 minutos.

Los cueros se siguen elaborando en la forma usual y se secan colgados. De esta manera se obtiene, sin el empleo simultáneo en estos casos usual o necesario de sal común o polifosfatos, un cuero de napa de buena calidad.

EJEMPLO 3.-Curtido de piel de oveja:

Pieles de oveja lavadas y eventualmente blanqueadas se enjuagan durante 15 minutos a 35° en devanaderas para pieles.

Picado y curtido:

Agua 30-35°C, proporción de flota 1:20.

60 g/l de sal común,

5 g/l de agente desengrasante de piel estable al electrolito, comercial, tiempo 30 minutos,

5 g/l de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, por ejemplo, mezclas de ácido acético/ácido fórmico, tiempo 3 horas, se deja durante la noche en el baño,

4-5 g/l de curtiembre al cromo en polvo comercial,

7 g/l de silicato de Na-Al según el ejemplo A, B, C, tiempo 3 horas, a continuación se deja reposar durante la noche (pH aprox. 4,0 en la flota),

a continuación enjuagar durante 15 minutos, colorar sobre caballete y secar colgados.

De esta manera se ahorran entre un tercio y la mitad de la cantidad de curtiente en otros casos usual, con lo que se baja el contenido en cromo ecológicamente perjudicial en las aguas residuales sin que por ello sufra la calidad de las pieles de oveja, a aproximadamente 0,5 g/l.

EJEMPLO 4.-

Curtido al cromo de cueros de vacuno:

Cueros de vacuno en tripa encenizados, descalcificados y decapados en la forma usual se pican después de un breve enjuagado a 20° con:

Picado y curtido común:

100% de agua 20°C,

7% de sal común,

tiempo 10 minutos, a continuación adición de

0,6% de ácido fórmico, tiempo 20 minutos,

0,6% de ácido sulfúrico, tiempo 2 horas,

durante la noche en el baño (pH 3,5 en tripa),

8% de un curtiente al cromo en polvo comercial,

3% de silicato de Na-Al según el ejemplo A, C, D,

tiempo 5 horas (pH aprox. 3,8 en el baño).

Los cueros curtidos se colocan durante la noche sobre caballetes, a continuación se laminan, se neutralizan, se curten ulteriormente y se desengrasan. A continuación se secan los cueros en la forma usual y se termina.

El curtiente al cromo se puede reducir de esta manera de normalmente un 10% a menos de un 8% sin bajar la calidad de los cueros, pudiéndose bajar el contenido en cromo en las aguas residuales de unos 8 g/l de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a menos de 1 g/l.

EJEMPLO 5.-

Neutralización de cueros de reses:

Los trabajos previos se efectuan como en el ejemplo 4.

Neutralización:

5                   Cuero plegado (pH 3,7-4,2),  
                   Enjuagado a 35°C-10 minutos,  
                   100% de agua 35°C,  
                   0,5-1% de silicato de Na-Al según el ejemplo B, G,  
                   F, tiempo 30 minutos,  
                   pH en el corte del cuero 4,5 - 4,7.  
 10                   Ulteriores trabajos como en el ejemplo 4.

De esta manera se obtiene un efecto neutralizador unido a un cierto curtido ulterior conservándose un efecto solidificante del grano.

EJEMPLO 6.-

15                   Curtido de cueros blancos de res:

Tratamiento de las pieles en tripa inclusive descalcificación y decapado se efectua en la forma usual.

Picado y curtido conjuntos:

20                   100% de agua 20°C,  
                   7% de sal común,  
                   tiempo 10 minutos,  
                   0,7% de ácido fórmico-15 minutos,  
                   0,7% de ácido sulfúrico-2 horas,  
                   durante la noche se quedan las pieles en el  
 25                   baño de picado (pH 3,2 en el corte del cuero).  
                   8% de silicato de Na-Al según el ejemplo A, C, D, F  
                   en el mismo baño,  
                   1,5% de ácido sulfúrico - tiempo 5 horas  
                   (pH aprox. 4,2 en el baño),  
 30                   A continuación coloración sobre caballetes y plegado.

Curtido ulterior y engrase:

Los cueros plegados se enjuagan durante 10 minutos a 40°C y en flota nueva se tratan con:

100% de agua 40°C,

5 6% de un curtiente auxiliar neutro, sintético, de curtido suave y claro, tiempo 30 minutos,

10 10% de un liquer grasiento, estable a los electrolitos y a los curtientes, comercial, adecuado para cueros blancos, tiempo 45 minutos,

4% de un curtiente blanco comercial, tiempo 30 minutos en la misma flota;

Flota nueva.

15 200% de agua 45°C,

0,3% de ácido oxálico, tiempo 15 minutos;

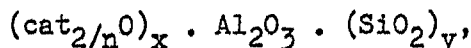
Los cueros se coloran sobre caballetes y se secan colgados.

20 Mediante esta combinación de silicatos de Na-Al en los curtientes blancos se obtienen, en comparación con los curtidos usuales, con curtientes de aluminio o curtientes blancos un cuero más lleno con mejor resistencia al agua en calidad comercial.

25 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.

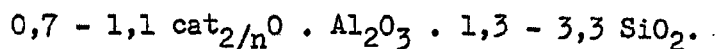
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para el tratamiento del cuero durante su curtido, tal como un tratamiento desengrasante y precurtidor de cuero en tripa, para un curtido y curtido ulterior de pieles de pelo y cuero, así como para una neutralización de los cueros, caracterizado porque en una primera etapa se preparan silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua, de fórmula:

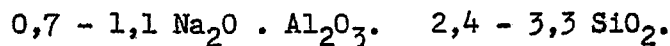


donde cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente un ión sodio, x representa un número de 0,7-1,5 e y un número de 0,8-6, preferentemente 1,3-4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25  $\mu$ , preferentemente 1 hasta 12  $\mu$ , y que tiene una capacidad ligadora de calcio de 20-200 mg 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 curtientes al cromo, curtientes sintéticos y/o vegetales y con esta flota de tratamiento se tratan o batanan los cueros en tripa o pieles a 15 - 50°C en la zona pH ácida durante 10 - 300 minutos, con lo que se presenta una reacción con los colágenos de las fibras de cuero, y a continuación se enjuaga con agua.

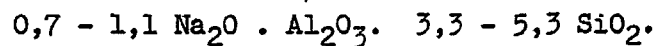
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los silicatos de aluminio alcalino corresponden a la fórmula general



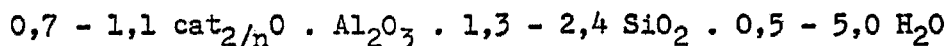
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos productos que corresponden a la fórmula general



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, alquilfenoles, 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 el tratamiento del cuero durante su curtido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

pe

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 MAR. 1979

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO  
P. P. Firmador J. Gómez Díez

