

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.

19 ES	11 NUMERO <b>480706</b>	10 A1
23	FECHA DE PRESENTACION 13 Mayo 1978	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
P 28 22 072.6	20 de mayo de 1.978	Rep. Federal Alemana.

24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>C14C 1/00, 3/04, 3/06</i>	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

27 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL CUERO DURANTE SU CURTIDO.

28 SOLICITANTE (S)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

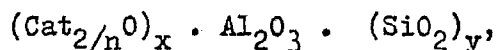
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf, República Federal Alemana.

29 INVENTOR (ES)
Dr. Juergen Plapper., Dr. Klaus Schumann., Emanuel Arndt., Emil Ruscheinsky

30 TITULAR (ES)

31 REPRESENTANTE
Don José Miguel Gómez-Acebo Pombo.

El objeto de la invención es el empleo de silicatos de aluminio insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua, de la fórmula general



5 donde cat significa un ion de metal alcalino y/o un catión divalente, y/o trivalente, n significa un número de 1 - 3, x significa un número de 0,5 - 1,8, y significa un número de 0,8 - 50, preferentemente 1,3 - 20, con un tamaño de partícula de 0,1  $\mu$  hasta 5 mm, que presentan una capacidad ligadora de calcio de 0 - 200 mg CaO/g de sustancia activa  
10 anhidro, en conexión con ácidos di- y/o tricarbónicos y/o sus ésteres parciales hidrolizables, hidrosolubles, en la preparación del cuero.

Uno de los problemas más actuales en la fabricación del cuero es la sustitución parcial o completa de los  
15 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, especialmente en el curtido de pieles de pelo y  
20 cueros. En los procesos para la fabricación de cuero se emplean, además de los curtientes, otros agentes auxiliares, tales como agentes disolventes y desengrasantes, agentes tensioactivos, electrolitos, fosfatos, agentes de neutraliza-

ción, etc.

La invención tiene por cometido reducir el empleo de productos químicos y aliviar la carga de las aguas residuales durante la fabricación del cuero. Para esta finalidad se emplean, según la presente invención, determinados silicatos de aluminio en combinación con ácidos di- y/o tricarbónicos, y/o sus ésteres parciales hidrolizables, que permiten una reducción considerable de los agentes auxiliares empleados generalmente, en especial de los curtientes al cromo, y, debido a su compatibilidad ecológica, conducen a una considerable mejora de la situación de las aguas residuales.

La forma de curtido más importante es el curtido al cromo. Este se basa en la formación de complejos azido y la aglomeración de las sales de cromo básicas con los grupos carboxílicos del colágeno.

Además, también otras sales metálicas básicas, tales como las del hierro, aluminio, circonio, titanio y del silicio tienen propiedades curtientes. En la práctica, sin embargo, solamente se han impuesto determinadas sales de aluminio y de circonio como curtientes combinables. Los compuestos de silicio prácticamente no se emplean, ya que los productos de partida, en la mayoría de los casos silicatos especiales, en medio curtiente ácido son difíciles de manipular. Además, la calidad del cuero, en especial después del

envejecimiento, resulta en la mayoría de los casos insuficiente, ya que se puede presentar un endurecimiento, un tacto frágil y pérdida en la resistencia al rasgado.

5 El empleo de los silicatos de aluminio en combinación con ácidos di- y/o tricarbónicos, y/o sus ésteres parciales, 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:

10 Mediante la disminución de la cantidad de los curtientes al cromo, así como la extracción muy alta de cromo de los caldos de curtido, donde se alcanza una reducción del contenido de cromo residual de las flotas de hasta 0,2 g/l de óxido de cromo, se logra un alivio considerable de las aguas residuales de los talleres de curtido. Ya el solo empleo de los silicatos de aluminio trae consigo una considerable reducción del contenido de cromo residual de las flotas, 15 que, sin embargo, se pueden mejorar considerablemente mediante la combinación de los silicatos de aluminio con los ácidos di- y/o tricarbónicos, o sus ésteres parciales. Esta 20 alta extracción del cromo de los caldos de curtido aporta, además del alivio en las aguas residuales, adicionalmente un empleo más económico de los curtientes al cromo.

25 La capacidad de penetración y la repartición de los curtientes combinados en la piel es elevada, evitándose las desventajas de los curtientes de silicio usuales, ya que

los silicatos de aluminio en el medio ácido presente en el curtido se disuelven con valores pH alrededor de 3 - 4,5 a sales de aluminio y ácidos silícicos polímeros en finísima repartición.

5                   En el curtido combinado actúan los silicatos de aluminio por el propio consumo de ácido como auto-amortiguantes. Se puede, por lo tanto, prescindir del empleo de agentes amortiguantes adicionales. La flota de curtido muestra en la amortiguación una estabilidad mejorada y se refuerza la penetración del curtido de las pieles. En total resulta  
10 la forma de llevar el proceso durante el curtido más flexible y segura.

Resumiendo se puede apreciar que al emplear según la presente invención determinados silicatos de aluminio en  
15 combinación con ácidos di- y/o tricarbónicos, y/o sus ésteres parciales, se logra una calidad de cuero mejorada, se mejora la economía del procedimiento del curtido al cromo y se alivia la contaminación del medio ambiente.

Los ácidos di- y/o tricarbónicos, o bien sus  
20 ésteres parciales hidrolizables, se pueden emplear junto con los silicatos de aluminio en el curtido al cromo de cuero. Con ventaja se puede realizar, sin embargo, la adición de los ácidos o bien de los ésteres parciales ya en las pieles en bruto fuertemente ácidas, esto es, antes de  
25 comenzar el curtido propiamente dicho, ya que de esta mane-

ra se logra un contenido en cromo alto de cuero con una repartición especialmente igualada.

5 Como ácidos di- o tricarboxílicos, a emplear según la presente invención, entran en consideración los ácidos carboxílicos alifáticos y/o aromáticos con 2 - 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido asparagínico, ácido glutamínico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico.

10 En igual forma se pueden emplear también los ésteres parciales hidrolizables de estos ácidos carboxílicos con alcoholes mono- o polivalentes, con 1 - 6 átomos de carbono. Tales alcoholes son, por ejemplo, metanol, etanol, n- e isopropanoles, butanoles, alcoholes amfílicos, etilen-, propilen-, butilen-glicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita. Tienen preferencia los monoésteres de los ácidos di- o trivalentes, ya que éstos en medio ácido, por ejemplo, en la flota de las pieles en bruto o de curtido, hidrolizan con rapidez relativa.

15 20 En los silicatos de aluminio, a emplear según la presente invención, se trata de productos amorfos, cristalinos, sintéticos y naturales, que cumplen las condiciones anteriormente mencionadas. Tienen aquí especial importancia los productos en los cuales en la fórmula general cat  
25 significa un ión de metal alcalino, preferentemente el ión

sodio, x significa un número de 0,7 - 1,5, y es un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, cuyo tamaño de partícula asciende a 0,1 hasta 25  $\mu$ , preferentemente 1 - 12  $\mu$ , y que tienen una capacidad ligadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro. La misma importancia se ha de dar a los productos que concuerdan con lo indicado al respecto al significado de cat, x, y y la capacidad ligadora de calcio, y que solo se diferencian por un tamaño de partícula superior a 25  $\mu$  hasta 5 mm.

Tales silicatos de aluminio alcalino se pueden obtener sintéticamente en forma sencilla, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles, en presencia de agua. Ahora esta finalidad se pueden mezclar entre sí las soluciones acuosas de los productos de partida, o un componente, presente en estado sólido, con el otro componente, presente como solución acuosa. También mediante la mezcla de ambos componentes, presentes en estado sólido, se obtienen en presencia de agua los silicatos de aluminio deseados. También de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$  se pueden obtener por reacción con soluciones de silicato de aluminio o bien soluciones de aluminato los silicatos de aluminio alcalino. Finalmente, tales sustancias se forman también a partir de fusión, pero este procedimiento resulta económicamente menos interesante debido a las temperaturas de fusión altas necesarias y a la necesidad de tener que

transformar las fusiones en productos finamente repartidos.

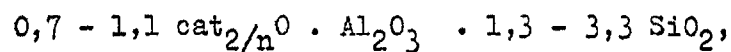
5 Los silicatos de aluminio alcalino obtenidos por precipitación, o transformados en una suspensión acuosa en estado finamente repartido según otros procedimientos, se pueden transformar por calentamiento a temperaturas de 50 - 200°C del estado amorfo al estado envejecido, o bien al estado cristalino. El silicato de aluminio 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 10 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 15 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%.

20 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 sollicitudes de cizallamiento, por ejemplo, agitando intensamente la suspensión. Si se preparan silicatos de aluminio 25

alcalino cristalizados, estos son los que se emplean preferen-  
temente según la presente invención, entonces se evita el de-  
sarrollo de cristales grandes, en caso dado atravesándose en-  
tre sí, mediante un lento agitado de la masa cristaliza-  
5 te.

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

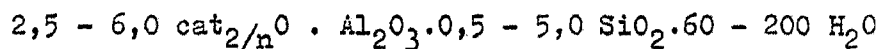
Productos preferentes son, por ejemplo, los sili-  
15 catos de aluminio cristalinos, obtenidos sintéticamente, de  
la composición



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

Si se quieren obtener silicatos de aluminio alca-  
lino con esquinas y aristas redondeadas, entonces se parte  
ventajosamente de un preparado cuya composición molar se en-

cuentre preferentemente en la zona de

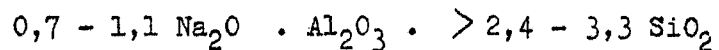


5 donde cat  $2/n$  tiene el significado arriba indicado y es especialmente el ión sodio. Este preparado se cristaliza en la forma usual. Ventajosamente se efectúa esto calentando el preparado como mínimo durante media hora a 70-120°C, preferentemente a 80 - 95°C bajo agitación. El producto cristalino se aísla en forma sencilla por separación de la fase líquida. En caso dado se recomienda lavar ulteriormente con  
10 agua y secar los productos antes de su ulterior procesamiento. También al 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  
15 de concentración arriba indicados.

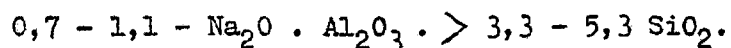
Según la presente invención se pueden emplear también aquellos silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, que se precipitan y envejecen, o bien cristalizan en presencia de agentes de dispersión orgánicos hidrosolubles también son adecuados los  
20 agentes tensioactivos, los 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 arbitra-  
ria 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 especial-  
5 mente buenos se logran si el agente de dispersión se disuel-  
ve en la solución de silicato. La cantidad del agente de dis-  
persión debiera ascender como mínimo a un 0,05 % en peso,  
preferentemente a un 0,1 - 5 % en peso referido a la totali-  
dad del preparado de precipitación. Para envejecer o bien  
10 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.

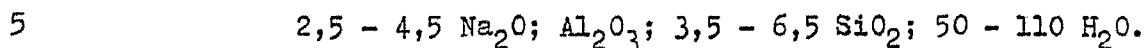
15 Una variante especial en su estructura cristalina  
de los silicatos de aluminio alcalino, a emplear según la  
presente invención, la representan los compuestos de fórmu-  
la general



20 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



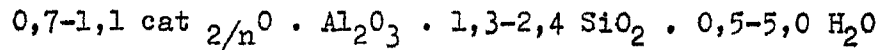
En la preparación de tales productos se parte de un preparado cuya composición molar se encuentra preferentemente en el margen



Este preparado se hace cristalizar en la forma usual. Ventajosamente se efectúa 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  
10                    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  
15                    la forma descrita se obtienen cristalitos muy finos que se aglomeran a partículas esféricas, eventualmente a esferas huecas de aproximadamente 1 hasta 4  $\mu$  de diámetro.

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

productos les corresponde la fórmula



5 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  
10 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  
15 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  
20 800°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.  
do.

5 Las caolinas utilizables como producto de parti-  
da son polvos claros de gran pureza; sin embargo, su conte-  
nido 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 obtenido por  
precipitación de soluciones de silicato alcalino y aluminato  
alcalino. Este mayor contenido de hierro en los silicatos  
10 de aluminio alcalino preparados de caolina no es desventajo-  
so, 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 efec-  
to hidrotérmico del hidróxido sódico sobre la caolina deses-  
15 tructurada se forma un silicato de aluminio sódico con una  
estructura cúbica, similar a la faujasita.

Los silicatos de aluminio alcalino utilizables se-  
gún la presente invención se pueden obtener de caolina cal-  
cinada (desestructurada) también por tratamiento hidrotérmi-  
20 co 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 infe-  
rior a  $20\mu$  y en la mayoría de los casos se componen hasta en  
25

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°C por debajo de la temperatura de ebullición (aprox. 103°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 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 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.

Los tipos de los distintos silicatos de aluminio alcalino, anteriormente descritos, se pueden obtener, además de en forma finamente particulada con tamaños de partículas de  $0,1 - 25 \mu$ , sin dificultad, también en forma más basta con tamaños de partícula superiores a  $25 \mu$  hasta 5 mm. Esto se puede realizar, bien suprimiendo las medidas que evitan un crecimiento de los cristales o bien una formación de aglomerados, o transformando los productos finamente particulados a continuación, según procedimientos conocidos, en forma de granulado. El tamaño de partícula deseado se puede graduar, en caso dado, a continuación por molturación y aventado.

Para el empleo según la presente invención en la preparación del cuero en combinación con ácidos di- y/o tricarbónicos, y/o sus ésteres parciales hidrolizados, hidrosolubles, son también adecuados los silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat es un ión de metal alcalino y/o un catión di- y/o tri-valente, componiéndose cat como mínimo en 20 moles-% de iones de metal alcalino, preferentemente iones sodio, x

significa un número de 0,7 - 1,5, n es un número de 1 - 3, y es un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1  $\mu$  hasta 5 mm y una capacidad li-  
gadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia acti-  
va anhidro.

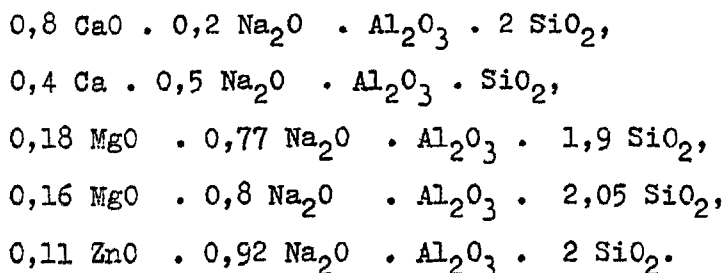
5

Para la obtención de silicatos de aluminio conte-  
niendo cationes di- o trivalentes se pueden realizar en al-  
gunos casos las reacciones anteriormente mencionadas para  
la obtención de los silicatos de aluminio alcalino con  
10 aquellos aluminatos o silicatos que ya contienen los corres-  
pondientes cationes en forma de sal. Por lo general se ob-  
tienen en forma en sí conocida los silicatos de aluminio  
correspondientes por intercambio de iones de silicatos de  
aluminio alcalino con cationes polivalentes, por ejemplo,  
15 iones de calcio, magnesio, zinc o aluminio.

15

Ejemplos de silicatos de aluminio en los cuales  
los cationes alcalinos están parcialmente intercambiados  
por cationes polivalentes, especialmente iones de calcio,  
magnesio o zinc, se pueden señalar mediante las siguientes  
20 fórmulas:

20



Los productos contienen aproximadamente un 8 - 27 % en peso de agua. Se pueden emplear en forma cristalina así como en forma amorfa.

5 Otros silicatos de aluminio adecuados para el empleo según la presente invención son aquellos en los cuales en la fórmula anteriormente indicada  $cat$  significa un ión de metal alcalino y/o un catión di- y/o trivalente,  $x$  significa un número de 0,5 - 1,8, y es un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de  
10 0,1  $\mu$  hasta 5 mm y una capacidad ligadora de calcio de 0 hasta < 20 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

Entre los silicatos de aluminio de este grupo se encuentran los productos amorfos, cristalinos, sintéticos y naturales. Estos se pueden obtener sintéticamente en forma  
15 sencilla, por ejemplo, por reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua, tal y como esto ya se ha descrito en principio en los procedimientos de obtención anteriores. Como ejemplos de tales productos se pueden mencionar los siguientes silicatos de  
20 aluminio:

1,05 Na <sub>2</sub> O . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 3,8 SiO <sub>2</sub>	Capacidad ligadora de Ca 0 mg de CaO/g,
1,0 Na <sub>2</sub> O . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2,1 SiO <sub>2</sub>	Capacidad ligadora de Ca 16 mg de CaO/g,

0,05 Na <sub>2</sub> O . 0,94 CaO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 1,92 SiO <sub>2</sub>	Capacidad ligadora de Ca < 15 mg de CaO/g,
0,09 Na <sub>2</sub> O . 0,82 MgO . Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2,38 SiO <sub>2</sub>	Capacidad ligadora de Ca < 15 mg de CaO/g.

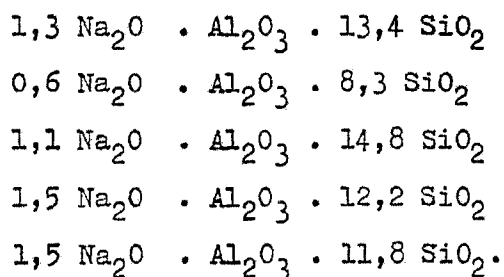
Para el empleo según la presente invención en la preparación del cuero pueden servir también silicatos de aluminio en los cuales, en la fórmula anteriormente mencionada, 5 cat significa un ión de metal alcalino y/o un catión di- y/o trivalente, x es un número de 0,5 hasta 1,8, y es un número de > 6 hasta 50, preferentemente > 6 hasta 20, con un tamaño de partícula de 0,1  $\mu$  hasta 5 mm y una capacidad ligadora de calcio de 0 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa 10 anhidro.

Tales silicatos de aluminio pueden ser amorfos o cristalinos y de origen sintético o natural. Se pueden obtener sintéticamente en forma sencilla, por ejemplo, por 15 reacción de silicatos hidrosolubles con aluminatos hidrosolubles en presencia de agua. Para esta finalidad se pueden mezclar entre sí las soluciones de los productos de partida o un componente presente en estado sólido hacer reaccionar con otro componente, presente como solución acuosa. La 20 introducción de los cationes polivalentes se puede realizar según procedimientos conocidos por la literatura por intercambio de cationes monovalentes, por ejemplo, iones de so-

5 dio, por cationes bi- y trivalentes, tales como iones de calcio, de magnesio, de zinc o de aluminio. Los silicatos de aluminio naturales pueden contener, además de los cationes mencionados, también otros cationes en cantidad oscilante, en la mayoría de los casos más reducida. Entre éstos se encuentran, por ejemplo, los iones de litio, potasio, talio, manganeso, cobalto, níquel. En los silicatos de aluminio sintéticos pueden estar contenidos como cationes también compuestos de nitrógeno cuaternarios, tales como por ejemplo, iones amonio, en cantidades alternantes. La medida de la carga de los silicatos de aluminio con los cationes mencionados depende ampliamente de la magnitud de los coeficientes de selectividad. Ventajosamente se emplean, sin embargo, aquellos silicatos de aluminio de la composición general indicada donde en la fórmula general  $cat$  significa un ión de metal alcalino, preferentemente un ión de sodio. Ejemplos de tales productos se pueden representar por las fórmulas siguientes:

10

15



Un criterio esencial para la utilización según la presente invención de todos los silicatos de aluminio anteriormente mencionados es su solubilidad en ácido como mínimo parcial en la zona pH de 2,5 hasta 5, preferentemente 3,5 hasta 4,5. Los productos que cumplen esta exigencia se disuelven como mínimo parcialmente en una solución de 2,5 cc de ácido fórmico concentrado en 100 cc de agua. Este ensayo de solubilidad en ácido se efectúa de la manera siguiente:

Una suspensión de 2 g de silicato de aluminio (referido a la sustancia activa anhidro) en 100 cc de agua destilada se mezcla bajo agitación, en el transcurso de 8 - 30 minutos, a una temperatura de 22°C, lentamente con 2 cc de ácido fórmico concentrado. En un silicato de aluminio utilizable según la presente invención deberá obtenerse después de la adición total de los 2 cc de ácido fórmico un pH en la suspensión superior a 2,5, entre 2,5 y 5,5, preferentemente entre 3,5 y 4,5. Si se alcanzan estos valores pH en la titración, entonces se dispone de un silicato de aluminio que con respecto a su capacidad ligadora de ácido es adecuado para el empleo según la presente invención. Los productos en los cuales según este método se halla un pH que se encuentra fuera de este margen, tienen, o bien una capacidad ligadora de ácido demasiado baja o una alcalinidad demasiado alta y no se puede utilizar en el sentido de la presente invención. Para fines puramente de neutralización,

que no son objeto de la presente invención, se pueden emplear también silicatos de aluminio más fuertemente alcalinos.

La capacidad ligadora de calcio se puede determinar de la manera siguiente:

5 1 litro 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  
NaOH diluido a un pH de 10, se mezcla con 1 g de silicato  
de aluminio, calculado como producto anhidro. Después se agi-  
ta la suspensión durante 15 minutos fuertemente a una tem-  
10 peratura de  $22^\circ\text{C}$ . Después de separar el silicato de aluminio  
por filtración se determina la dureza restante x del filtra-  
do. De éstos se calcula la capacidad de ligar calcio en mg  
de  $\text{CaO}/\text{g}$  de silicato de aluminio según la fórmula:  $(30-x)$  .  
10.

15 El curtido de las pieles de pelo y del cuero se  
efectúa en la forma usual. El picado y curtido se pueden  
combinar entre sí en forma conocida. A continuación se puede  
efectuar un engrasado del cuero. En el curtido al cromo se  
emplean en la flota de curtido unos 10 hasta 50 g/l de si-  
20 licato de aluminio, procedido al producto anhidro. Los áci-  
dos di- y tricarbónicos, o bien sus ésteres parciales hi-  
drolizables, hidrosolubles, se emplean en la flota de curti-  
do en una cantidad de 1 hasta 20 g/l. Preferentemente entran  
en consideración el ácido adípico y ácido glutárico, o bien  
25 sus ésteres parciales. La adición de ácido se puede efectuar

también ya durante el picado, la cantidad asciende entonces  
asimismo aproximadamente a 1 hasta 20 g/l de flota. Además,  
tanto en la flota de curtido como en el picado se emplean  
los agentes activos y auxiliares usuales, por ejemplo, los  
5 agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos,  
sales de cromo, etc.

En el procedimiento de la presente invención se puede  
de reducir la concentración de las sales de cromo en la flo-  
ta de curtido en un 25 - 50 % en comparación con el procedi-  
10 miento de curtido normal.

#### Preparación de los silicatos de aluminio

En un recipiente de 15 litros de capacidad se mez-  
cla la solución de aluminato, bajo fuerte agitación, con la  
solución de silicato. Se agita con un agitador provisto de  
15 disco dispersor a 3000 revoluciones por minuto. Ambas solu-  
ciones tienen temperatura ambiente. Bajo reacción exotérmica  
se forma, como producto de precipitación primario, un sili-  
cato de aluminio sódico amorfo a los rayos X. Después de agi-  
tar durante 20 minutos se traslada el producto de precipita-  
20 ción a un recipiente de cristalización donde se mantiene du-  
rante 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  
desionizada, hasta que el agua de lavado saliente tenga un  
25 pH de aproximadamente 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.

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico A:

Precipitación: 2,985 kg de solución de aluminato de la composición: 17,7 % Na<sub>2</sub>O, 15,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 66,6 % H<sub>2</sub>O, 0,15 kg de sosa caústica, 9,420 kg de agua 2,445 kg de un silicato comercial y ácido silícico fácilmente soluble en alcalí, recién preparado, solución al 25,8 % de silicato sódico de la composición 1 Na<sub>2</sub>O . 6,0 SiO<sub>2</sub>

Cristalización: 6 horas a 90°C

Secado: 24 horas a 100°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  
5 activa.

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

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

15

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

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

20

Cristalización: 6 horas a 90°C;

Secado: 24 horas a 100°C;

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  $\text{H}_2\text{O}$ )

25

Forma del cristal: Cúbico con esquinas y aristas muy redondeadas;

Diámetro medio de

las partículas: 5,4  $\mu$

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

5 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 Na<sub>2</sub>O; 5,4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 80,1% de H<sub>2</sub>O;

10 2,87 kg de una solución de silicato sódico de la composición 8,0% de Na<sub>2</sub>O; 26,9% de SiO<sub>2</sub>; 65,1% de H<sub>2</sub>O;

Proporción del

preparado en moles: 5,0 de Na<sub>2</sub>O; 1,0 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,0 de SiO<sub>2</sub>; 15 100 de H<sub>2</sub>O;

Cristalización: 1 hora a 90°C;

Secado: Pulverización en caliente de una suspensión del producto lavado (pH 10) a 295°C; contenido en sólidos de la suspensión 20 46%;

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%

25

Diámetro medio de

las partículas: 5,4  $\mu$

Capacidad ligadora

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

5 Condiciones para la preparación del silicato de aluminio potásico D:

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  
10 suspende el residuo de filtración en 6,1 litros de una so-  
lución al 25% de KHL. La suspensión se calienta brevemente  
a 80-90°C; después se enfría y se vuelve a separar por fil-  
tración y se lava.

Secado: 24 horas a 100°C;

15 Composición del

producto seco: 0,35 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% ).

20 Condiciones de preparación para el silicato de aluminio só-  
dico E:

Precipitación: 0,76 kg de solución de aluminato de la com-  
posición: 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,  
25 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°C,  
**Secado:**                    12 horas a 100°C,  
**Composición:**            0,9 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 3,1 de  $\text{SiO}_2$  .  
5 de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Grado de cristalización:** totalmente cristalino.
- 10      **El máximo de tamaño de partícula era de 3 - 6  $\mu$ ,**  
**Capacidad ligadora de calcio:** 110 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia  
activa.
- Condiciones de preparación para el silicato de aluminio só-  
dico F:
- 15      **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 só-  
dico de la composición 8,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,
- 20      26,9% de  $\text{SiO}_2$ , 65,1% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Cristalización:**      4 horas a 150°C;  
**Secado:**                    Pulverización en caliente de una suspen-  
sión al 30% del producto lavado (pH 10);
- Composición del producto secado:**
- 25      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 CaO/g de sustancia activa a 50°C.

5

Condiciones de preparación para el silicato de aluminio sódico 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;

15

Crystalización: 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);

20

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

Forma del cristal: cristalitos redondeados;

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 só-  
dico H, preparado de caolina;

1. Desestructuración de la caolina.

5                    Para la activación de la caolina natural se calen-  
taron muestras de 1 kg durante 3 horas a 700°C en crisoles  
de material refractario. Se transformó así la caolina crista-  
lina  $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot s H_2O$  en la metacaolina amorfa  $Al_2O_3 \cdot$   
2  $SiO_2$ .

2. Tratamiento hidrotérmico de la metacaolina.

10                    En un recipiente provisto de agitador se introdu-  
jo 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  
15                    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 fil-  
tración se secó y a continuación se desmenuzó a un polvo fino  
o bién se molturó para retirar los aglomerados formados al  
20                    secar. Este proceso de molturación se suprime cuando el re-  
siduo de filtración se sigue elaborando en húmedo o cuando  
el secado se efectúa a través de un secador por pulveriza-  
ción o secador en corriente. El tratamiento hidrotérmico de  
la caolina calcinada se puede realizar también trabajando en  
25                    forma continua.

- Preparado: 1,65 kg de caolina calcinada  
13,35 kg de NaOH al 10%, mezclado a temperatura ambiente
- 5      Cristalización: 2 horas a 100°C,  
Secado: 1 hora a 160°C en el amario 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);
- 10      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.
- 15      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.
- 20      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 efectúa a temperatura ambiente;
- 25      Cristalización: 24 horas a 100°C, sin agitar;

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

Composición: 0,93 de  $\text{Na}_2\text{O}$  . 1 de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 3,60 de  $\text{SiO}_2$  .  
6,8 de  $\text{H}_2\text{O}$  (= 24,6% de  $\text{H}_2\text{O}$ );

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

Diámetro medio de las partículas: 8,0  $\mu$ .

Capacidad ligadora de calcio: 105 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia  
10 activa.

Preparación del silicato de aluminio sódico K en forma de  
granulado:

50 kg del silicato de aluminio alcalino A secado,  
cristalino, pulverulento, se suspenden en un recipiente de  
15 300 litros de capacidad, provisto de agitador, en 180 li-  
tros de agua y con ácido clorhídrico al 25 % se ajusta a  
un pH de 6. Esta suspensión se agitó moderadamente fuerte  
durante 40 minutos. Después se separó el aluminosilicato en  
un filtro de vacío y la torta de filtración se lavó 3 veces,  
20 cada una con 20 litros de agua. El aluminosilicato se secó en  
un armario secador a 105°C durante 10 horas.

Este aluminosilicato así secado se mezcló con 10 kg  
de bentonita y con 20,1 kg de agua que con ácido clorhídri-  
co al 25 % se había ajustado a un pH de 6 y se homogeneizó  
25 durante 20 minutos en un mezclador de "Lödige" de 100 kg

de capacidad (mezclador de paletas de la Firma Lödige).  
Continuando el mezclado se provocó la formación del granulado mediante lenta adición de 13,5 kg de agua, asimismo ajustada a un pH de 6, en el transcurso de otros 8 minutos.

5 El granulado se secó en un armario secador durante 60 minutos a 150°C y se solidificó por calentamiento a continuación (15 minutos a 780°C).

10 Para determinar la capacidad intercambiadora se hirvieron 1 g de granulado en 500 cc de agua potable de 16° de dureza elamana durante 5 minutos. A continuación se determinó titrimétricamente en una muestra filtrada del agua tratada después de enfriar, la dureza residual.

15 La capacidad ligadora de calcio del producto ascendió a 120 mg de CaO/g de sustancia activa. La granulometría era de 0,08 hasta 2 mm.

20 Al emplear un turbo-mezclador Eirich (turbo-mezclador de platillo de la Firma Eirich) eran más cortos los tiempos necesarios para la homogeneización y granulación. Procediendo como anteriormente descrito para la obtención del silicato de aluminio sódico A en forma granulado había terminado la homogeneización y la formación de granulado ya después de un total de 5 minutos (en lugar de después de 28 minutos como en el mezclador de palas). Después de secar durante 15 minutos a 100°C y calcinar durante 5 minutos a 800°C en un horno de mufla con aire en circulación se

25

obtuvo un granulado que presentaba buena capacidad intercambiadora, buena estabilidad al agua caliente y resistencia de los granos.

5 La capacidad ligadora de calcio del producto ascendió a 110 g de CaO/g de sustancia activa. La granulometría era de 0,08 hasta 2 mm.

10 En forma correspondiente se pueden preparar otros granulados de silicatos de aluminio alcalinos con tamaños de partícula superiores a  $25\mu$  hasta 5 mm si silicatos de aluminio alcalinos de los tipos B - J se tratan según las indicaciones de obtención anteriores.

Obtención del silicato de aluminio L:

15 Un producto preparado según las indicaciones para silicato de aluminio alcalino C, de la composición  $0,98 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,96 \text{ SiO}_2 \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O}$  se suspendió en una solución conteniendo cloruro de calcio. Bajo reacción exotérmica se intercambió el sodio por calcio. Después de un tiempo de reacción de 15 minutos se separó por filtración y se lavó. El secado se efectuó por pulverización en caliente de una  
20 suspensión al 40 % a una temperatura de pulverización de 198 - 250°C. El producto obtenido mostraba las siguientes características:

Composición:  $0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,7 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
 $1,95 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

25 Capacidad ligadora de calcio:  $> 20 \text{ mg CaO/g}$  de sustancia activa.

Granulometría: diámetro de partículas medio  $5,8 \mu$ .

Forma del cristal: tipo A, cristalino.

Preparación del silicato de aluminio M:

5 Alumosilicato de la composición  $0,89 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
 $2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  se suspendió en una solución conteniendo  
cloruro de magnesio. Después de un tiempo de reacción de 30  
minutos a  $80 - 90^\circ\text{C}$  se separó por filtración y se lavó. El  
secado se realizó como secado en bandejas durante 16 horas  
a  $100^\circ\text{C}$ . El producto obtenido tenía las siguientes carac-  
10 terísticas:

Composición:  $0,42 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,47 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
 $2,61 \text{ SiO}_2 \cdot 5,6 \text{ H}_2\text{O} \cdot$

Capacidad ligado-  
ra de calcio:  $> 25 \text{ mg de CaO/g de sustancia activa.}$

15 Granulometría: diámetro de partículas medio  $10,5 \mu$

Preparación del silicato de aluminio N:

Un alumosilicato amorfo a los rayos X de la com-  
posición  $1,03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,14 \text{ SiO}_2 \cdot 5,8 \text{ H}_2\text{O}$  se trató  
en la forma descrita para el alumosilicato M en una solución  
20 conteniendo sulfato de zinc, a continuación se lavó y se secó  
bajo condiciones benignas. El producto obtenido tenía las  
siguientes características:

Composición:  $0,92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,11 \text{ ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$   
 $1,98 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}.$

25 Capacidad ligado-  
ra de Ca:  $76 \text{ mg de CaO/g de sustancia activa.}$

Granulometría: diámetro de partícula medio  $36 \mu$ .

Preparación del silicato de aluminio O:

5 50 kg de aluminosilicato L se suspenden en un recipiente de 300 litros de capacidad, provisto de agitador, en 180 litros de agua y con ácido clorhídrico al 25 % se ajusta a un pH de 6. La suspensión se agitó moderadamente durante 40 minutos. Después se separó el aluminosilicato por filtración, se lavó varias veces con agua y se secó durante 10 horas a  $105^{\circ}\text{C}$ . El aluminosilicato secado se mezcló con 10 kg de bentonita y 20 litros de agua que con ácido clorhídrico al 25 % se había ajustado a un pH de 6 y se homogeneizó durante 20 minutos en un agitador de paletas de 100 kg de capacidad. Bajo agitación se provocó la formación del granulado mediante lenta adición de 13,5 litros de agua ajustada a un pH de 6 en el transcurso de otros 8 minutos. El granulado se secó durante 60 minutos a  $150^{\circ}\text{C}$  y se solidificó mediante calentamiento a continuación durante 15 minutos a  $780^{\circ}\text{C}$ . La granulometría del aluminosilicato O así obtenido era de 1 hasta 2 mm.

20 Preparación del silicato de aluminio P:

En un recipiente de 1,5 litros de capacidad se introdujeron 80 g de una solución al 15 % de cloruro hexadeciltrimetilamónico y 140 g de un silicato de sodio al 35 % ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$ ), disueltos en 550 cc de agua desionizada. Bajo fuerte mezcla se agregaron 46 g de alumi-

nato sódico (38 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 52 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), disueltos en 150 cc de agua e inmediatamente a continuación 43,9 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 100 g de agua. Después de agitar durante 3 horas se separó el producto formado por filtración, se lavó con agua y el residuo de filtración se secó durante 35 horas a 100 torr y a 80°C. El producto obtenido tenía las siguientes características:

Composición: 0,6  $\text{Na}_2\text{O}$  . 0,24  $\text{MgO}$  . 0,83  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 2,0  
 $\text{SiO}_2$  . 4,8  $\text{H}_2\text{O}$  y  
7 % de cloruro hexadeciltrimetilamónico.

Capacidad ligadora

de Ca: 84 mg de  $\text{CaO}$ /g de sustancia activa.

Granulometría: diámetro de partícula medio  $16 \mu$   
(después de molturar).

Preparación del silicato de aluminio Q:

En un recipiente de 1,5 litros de capacidad se introdujeron 142,9 g de silicato sódico al 35% ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$ ), disueltos en 507,4 g de agua, y se mezcló con 48,3 g de aluminato sódico (38 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 52 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), disueltos en 150 g de agua, bajo agitación. A continuación se agregaron 42,4 g  $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 100 g de agua y después de agitar durante 10 minutos se agregaron 8 g de dodecilbencenosulfonatosódico al 50%. Después de continuar la agitación durante 160 minutos se siguió elaborando la suspensión como para el aluminosilicato P. El pro-

ducto obtenido, de la composición  $1,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1 \text{ SiO}_2 \cdot 4,1 \text{ H}_2\text{O}$  con un 2,1 % de dodecibencenosulfonato sódico, con una capacidad ligadora de calcio de 128 mg de CaO/g de sustancia activa y un diámetro de partícula media de  $18 \mu$  se trató a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos con una solución diluida de sulfato de aluminio. Después de filtrar, lavar y secado a continuación a 80 torr y a  $100^\circ\text{C}$  durante 6 horas se molturó el producto sólido. El producto obtenido tenía las siguientes características:

5

10

Composición:  $0,59 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,98 \text{ SiO}_2 \cdot 4,9 \text{ H}_2\text{O}$ .

Capacidad ligadora

de Ca: 56 mg de CaO/g de sustancia activa.

Granulometría: diámetro de partícula medio  $50 \mu$ .

15

La preparación de los silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión de metal alcalino y/o un catión di- y/o trivalente, x es un número de 0,5 - 1,8, del tamaño de partícula de  $0,1 \mu$  hasta 5 mm y por una parte y significa un número de 0,8 - 6 y la capacidad ligadora de calcio es de 0 hasta  $< 20$  mg de CaO/g y, por otra parte, un número de  $> 6$  hasta 50 y la capacidad ligadora de calcio asciende a 0 hasta 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro, se puede realizar en principio en igual forma a como se ha indicado en los procedimientos de obtención anteriormente descritos. Además, en una parte de

20

25

los productos se trata de silicatos de aluminio de origen natural.

Preparación del silicato de aluminio R:

5 En un recipiente de 15 litros de capacidad se mezcla una solución de aluminato de la composición 0,84 kg  $\text{NaAlO}_2$ , 0,17 kg  $\text{NaOH}$ , 1,83 kg  $\text{H}_2\text{O}$  con 7,16 kg de una solución de silicato sódico (8,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9 %  $\text{SiO}_2$ , 65,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Se agita con un agitador de barras a 300 revoluciones por minuto. Ambas soluciones tenían temperatura ambiente.

10 Se formó como producto de precipitación primario un silicato de aluminio sódico, amorfo a los rayos X. Después de agitar durante 10 minutos se trasladó la suspensión del producto de precipitación a un recipiente de cristalización donde se mantuvo a 150°C bajo fuerte agitación (500 revoluciones por minuto) con el fin de cristalizar durante 8 horas. Después de separar por succión la lejía de la pulpa de cristal y lavar ulteriormente con agua hasta que el agua de lavado saliente mostrase un pH de aproximadamente 11, se secó una suspensión de aproximadamente al 36 % del producto

15 lavado por pulverización en caliente. El producto obtenido, se trata de una zeolita cristalina sintética (analcita) tenía las siguientes características:

Composición: 1,05  $\text{Na}_2\text{O}$  .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 3,8  $\text{SiO}_2$ .

Capacidad ligadora  
de Ca: 0 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia activa.

Diámetro de partícula medio: 12,3  $\mu$ .

Preparación del silicato de aluminio S:

La preparación se efectuó análogo a lo indicado para el silicato de aluminio R empleándose para el precipitado 6,91 kg de aluminato (18,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 11,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70,8 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) y 3,09 kg de silicato (8,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9 %  $\text{SiO}_2$ , 65,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). La cristalización del producto precipitado se realizó durante 4 horas a 100°C. Después de lavar se secó la torta de filtrado durante 24 horas a 100°C y a continuación se machacó a un polvo fino. El producto obtenido, un hidrosodalito feldspatoide, tenía las siguientes características:

Composición: 1  $\text{Na}_2\text{O}$  .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 2,1  $\text{SiO}_2$ .

Capacidad ligadora

de Ca: 16 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia activa

Diámetro de partícula medio: 6,1  $\mu$ .

15 Preparación del silicato de aluminio T:

Para la obtención del silicato de aluminio conteniendo iones de calcio se reaccionó la suspensión al 44 % de un silicato de aluminio sódico cristalino de la composición 1,05  $\text{Na}_2\text{O}$  .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  . 1,93  $\text{SiO}_2$  con una solución de cloruro de calcio concentrada. Después de separar por filtración el producto cargado en aproximadamente un 70 % con calcio se repitió este proceso a 60°C. El producto obtenido tenía, después del secado, las siguientes características:

Composición: 0,05  $\text{Na}_2\text{O}$  . 0,94  $\text{CaO}$  .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  .

25 1,92  $\text{SiO}_2$ .

Contenido en sustancia

activa: 79 %.

Capacidad ligadora

de Ca: < 15 mg de CaO/g de sustancia activa.

5 Preparación del silicato de aluminio U:

Para la preparación del silicato de aluminio conteniendo iones de magnesio se hizo reaccionar una suspensión al 40 % de un silicato de aluminio sódico cristalino de la composición  $0,92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,39 \text{ SiO}_2$  con una solución de sulfato de magnesio concentrada a 80 - 90°C durante 30 minutos. Después de separar por filtración el producto cargado con magnesio se volvió a repetir el tratamiento. El producto obtenido tenía, después de secar, las siguientes características:

15 Composición:  $0,09 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,82 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,38 \text{ SiO}_2$ .

Contenido en sustancia activa: 78 %

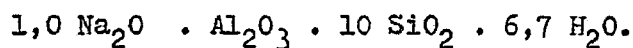
Capacidad ligadora de Ca: < 15 mg de CaO/g de sustancia activa.

Preparación del silicato de aluminio V:

20 En este silicato de aluminio se trata de una zeolita sintética (mordenita) en la que según la fórmula anteriormente indicada y tiene un valor  $> 6$ . La obtención de tales silicatos de aluminio está descrita con más detalle en la monografía de Donald W. Breck, Zeolite, Molecular Sieves, Verlag John Wiley & Sons, N.Y. La obtención de la mordenita sintética se efectúa a partir de los componentes de reacción alumi-

25

nato sódico y ácido silícico a temperaturas entre 265 - 295°C, durante 2 - 3 días, y suministra un producto de la siguiente composición:



- 5                    Ulteriores silicatos de aluminio en los cuales según la fórmula anteriormente mencionada y tiene un valor  $> 6$  se caracterizan a continuación por productos usuales en el mercado.

Silicato de aluminio W

- 10                    Silicato de aluminio amorfo, comercial, tipo "Zeolox 23 A" de la Firma Huber Corp.  
Composición:         $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,2 \text{ SiO}_2$ .  
Contenido en sustancia activa:    82 %.  
Capacidad ligadora de Ca:    40 mg de CaO/g de sustancia activa.

15                    Silicato de aluminio X

- Silicato de aluminio amorfo, comercial, tipo "Zeolox 35 P" de la Firma Huber Corp.  
Composición:         $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,8 \text{ SiO}_2$ .  
Contenido en sustancia activa:    82 %.  
20                    Capacidad ligadora de Ca:    46 mg de CaO/g de sustancia activa.

Silicato de aluminio Y

- Silicato de aluminio amorfo, comercial, tipo "Silteq P 820" de la Firma Degussa.

Composición:  $1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14,8 \text{ SiO}_2$ .

Contenido en sustancia activa: 80 %.

Capacidad ligadora de Ca: 36 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia activa.

5 Silicato de aluminio Z

Zeolita natural (clinoptilolita) tal y como se obtiene en explotaciones abiertas al este de EE.UU.

Composición:  $0,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,3 \text{ SiO}_2$ .

Contenido en sustancia activa: 86 %.

10 Capacidad ligadora de Ca: 0 mg de  $\text{CaO/g}$  de sustancia activa.

Ulteriores ejemplos de silicatos de aluminio naturales utilizables según la presente invención, en los cuales según la fórmula anteriormente indicada y tiene un valor  $> 6$ , está representados por los productos comerciales mencionados a continuación de la Firma The Anaconda Comp., Denver, USA.:

15

Anaconda, zeolita natural

Tipo 1010: proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$ .

Tipo 2020: proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,4$ .

20

Tipo 3030: proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0$ .

Tipo 4040: proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,4$ .

Los ejemplos a continuación explican con más detalle el objeto de la invención sin por ello limitarle:

Ejemplo 1

Curtido al cromo de cuero para muebles

5 Pielés en bruto de vaca, tratadas con ceniza, des-  
sencaladas y decapadas se pican después de un breve enjua-  
gue a 20°C de la manera siguiente (picado y curtido conjun-  
tamente):

10 Las pieles en bruto se dejan con un 100% de agua,  
7% de sal común a 20°C durante 10 minutos en la tina. A con-  
tinuación se efectúa una adición de un 0,5% de ácido adípi-  
co industrial, 0,7% de ácido sulfúrico (al 96%) y se deja  
durante otras 2 horas. Después se dejan las pieles en bruto  
durante la noche en el baño (pH 3,8 en la sección de las pie-  
les). Después de un ulterior periodo de 30 minutos se efectúa,  
15 sin cambiar la flota, una adición de un 2% de un agente en-  
grasador estable al electrolito, a base de aceites natura-  
les sulfitados, un 1% de un emulsionante a base de agente  
tensioactivo aniónico, por ejemplo, una sal amónica de un  
C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alquilsulfato y se deja durante un ulterior periodo  
de 30 minutos. Se agregan entonces un 6 % de una sal curtien-  
20 te al cromo básica, por ejemplo, "cromosal B" de la Firma  
Bayer AG y se deja durante un periodo de 90 minutos. A con-  
tinuación se efectúa una adición de un 3 % de silicato de  
aluminio A, tratándose después durante otras 4 horas en la  
tina. En lugar del silicato de aluminio A se pueden emplear  
25 con un efecto igual o bien casi igual de bueno los silicatos

de aluminio B hasta Z anteriormente mencionados. pH final de la flota asciende a 4,1 - 4,2. El contenido en cromo residual de la flota asciende a 0,3 hasta 0,9 g/l de óxido de cromo. Si el curtido se efectúa según el procedimiento de curtido al cromo tradicional asciende el contenido en cromo residual, por el contrario, a 7 - 11 g/l de óxido de cromo.

Los porcentajes se refieren en el picado al peso de la piel picada y en el curtido al peso de la piel en bruto.

Después de terminar se obtienen cueros curtidos en forma igualada, suaves en como telas, con un contenido en cromo correspondiente a un 4,0 % de óxido de cromo, referido a un 0 % de contenido de agua de los cueros.

#### 15 Ejemplo 2

##### Curtido al cromo de cueros superiores de vaca

Pielas en bruto de vaca, tratadas con cenizas, descalcadas y decapadas en la forma usual se siguen tratando, después de un breve enjuague a 20°C, de la manera siguiente (picado y curtido conjuntamente):

Las pieles en bruto se tratan con 100% de agua, 7% de sal común a 22°C en la tina durante 10 minutos. A continuación se efectúa una adición de un 0,8% de una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos industriales, 0,7% de ácido sulfúrico (al 96%) y se sigue tratando durante otras

2 horas. Se dejan reposar entonces las pieles en bruto durante la noche en el baño (pH 3,7 en la sección de las pieles). Después de un ulterior periodo de 30 minutos se efectúa, sin cambio de flota, una adición de un 0,5% de un emulsionante a base de agente tensioactivo aniónico, por ejemplo, sal amónica de un C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alquilsulfato y se sigue tratando durante otros 30 minutos. Se agregan entonces un 6 % de un curtiente al cromo básico (basicidad 33 % = 1,75 % de óxido de cromo), por ejemplo, "Chromosal B" de la Firma Bayer AG y se sigue tratando durante 90 minutos. Se efectúa a continuación la adición de un 3 % del silicato de aluminio H, tratándose nuevamente durante 90 minutos, bajo lento calentamiento a 35 - 40°C.

En lugar del silicato de aluminio H se pueden emplear con un efecto igual de bueno o bien casi igual de bueno los silicatos de aluminio A - G y J - Z anteriormente mencionados.

Por valor pH final de la flota asciende a 4,1 - 4,3. El contenido de cromo residual de la flota asciende a 0,2 - 0,9 g/l de óxido de cromo. Por el contrario, el contenido en cromo residual en un procedimiento de curtido tradicional se encuentra entre 7 y 11 g/l de óxido de cromo.

Una terminado se obtiene un cuero superior suave, lleno y agradable al tacto con un contenido en cromo de un 4,3 % de óxido de cromo, referido a un 0 % de contenido de

agua de los cueros.

Ejemplo 3

Preparación de cuero vaca para muebles

5 Piel en bruto de vaca tratada con ceniza y  
desencalada con un espesor de piel de 1,6 - 1,8 mm se  
enjuagan durante 15 minutos con agua a 35°C. Para la rea-  
lización del decapado se batan las pieles en bruto con  
un 200% de agua, 1,5% de sulfato amónico, 0,3 % de ácido  
acético durante 30 minutos a 35°C en la tina. Después de  
10 agregar un 1% de un decapado enzimático comercial, por ejem-  
plo, "Oropon O" de la Firma Röhm, se siguen batando durante  
60 minutos. El valor pH en la piel se encuentra en 7,8 -  
8,0. A continuación se enjuague durante 15 minutos con agua  
a 22°C y para el tratamiento de picado se vierte primeramen-  
te un 100% de agua, un 8% de sal común y se trabaja durante  
15 10 minutos a 22°C, después, bajo ulterior adición de un  
0,9% de sal sódica del semiéster metílico del ácido glutárico  
industrial, 0,8% de ácido sulfúrico (al 96%) se deja du-  
rante 2 horas en la tina. El pH en la piel asciende a 3,5.

20 Para el curtido a continuación se trata primera-  
mente durante 30 minutos en la tina con un 2% de un agente  
engrasante, estable a los electrolitos, comercial, por ejem-  
plo, sulfonato de cloroparafina, después de agregar un 1,5%  
de óxido de cromo en forma de una sal curtiende al cromo bá-  
sica, comercial, por ejemplo, "Chromosal B", Bayer AG, duran-  
25

te otras 2½ horas y, después de agregar 2,6% de silicato de aluminio K nuevamente durante 4 horas. En lugar del silicato de aluminio K se pueden emplear con un efecto de igual de bueno, o bien casi igual de bueno, los ansilicatos de aluminio A - J y L - Z anteriormente mencionados.

5

El pH final de la flota asciende a 4,0 - 4,2. El contenido de cromo residual de la flota asciende a 0,2 - 0,8 g/l de óxido de cromo en comparación con un contenido de cromo residual de 7 - 11 g/l de óxido de cromo en los procedimientos de curtido tradicionales.

10

Después de la terminación usual se obtiene un cuero para muebles suave, agradable al tacto, de buena calidad con un contenido en cromo correspondiente a un 4,2 % de óxido de cromo, referido a un 0 % de contenido de agua en los cueros.

15

#### Ejemplo 4

#### Preparación de cueros superiores de vaca

Pieles en bruto de vaca tratadas con ceniza y desescaladas, sin hendir, con un espesor superior a 4 mm, se enjuagan durante 15 minutos con agua a 35°C. Para la realización del decapado se batanan las pieles en bruto con 200% de agua, 2% de sulfato amónico, 0,5% de ácido acético durante 45 minutos a 35°C en la tina. Después de agregar un 0,5% de un decapado enzimático comercial, por ejemplo, 'Oropon 0'; Firma Rhône, se siguen batanando durante 30 minutos.

20

25

El pH de la piel se encuentra en 8,0. A continuación se enjuaga durante 15 minutos con agua a 22°C y para el tratamiento de picado se trata primeramente con un 100% de agua, 8% de sal común, durante 10 minutos a 22°C, después, bajo ulterior adición de un 1,0% de sal sódica del semiéster de metilo del ácido adípico, un 0,6% de ácido sulfúrico (al 96%) durante 2 horas en la tina. El pH de las pieles se encuentra en 3,6.

Para el ulterior curtido se trata con 1,5% de óxido de cromo en forma de una sal curtiente al cromo básica, comercial, por ejemplo, "Chromosal B," Bayer AG, durante otras 4 horas, y, después de agregar un 1,5% de silicato de aluminio P nuevamente durante 3 horas. Los cueros se dejan reposar en la flota durante la noche y se mueven de vez en cuando. En lugar de silicato de aluminio P se pueden emplear con efecto igual de bueno o bién casi igual de bueno los silicatos de aluminio A - O y Q - Z anteriormente mencionados.

El contenido de cromo residual de la flota asciende de 0,2 - 0,7 g/l de óxido de cromo en comparación con un contenido de cromo residual de 7 - 11 g/l de óxido de cromo en el procedimiento de curtido tradicional.

Después del acabado usual se obtienen cueros superiores de calidad normal con un contenido en cromo correspondiente a un 4,1 % de óxido de cromo, referido a un 0 % de

contenido de agua en los cueros.

Ejemplo 5

Curtido al cromo de cueros para muebles

5 Pielés en bruto de vaca tratadas con ceniza, des-  
sencaladas y decapadas en la forma usual se pican, después  
de un breve enjuague a 20°C, de la manera siguiente (picado  
y curtido conjuntamente):

10 Las pieles se tratan con un 100% de agua, 7% de  
sal común a 20°C en la tina durante 10 minutos. A continua-  
ción se efectúa una adición de un 0,6% de ácido glutárico,  
0,7% de ácido sulfúrico (al 96%) y se sigue tratando durante  
otras 2 horas. Se dejan reposar las pieles durante la noche  
en el baño (pH 3,8 en la sección de las pieles en bruto).  
15 Después de un ulterior durante 30 minutos se efectúa, sin  
cambio de flota, una adición de un 2% de un agente engran-  
sante, estable a los electrolitos, a base de aceites natura-  
les sulfitados, un 1% de un emulsionante a base de agente  
tensioactivo aniónico, por ejemplo, sal amónico del C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-  
alquilsulfato y se sigue tratando durante otros 30 minutos.  
20 Se agregan entonces un 5% de una sal de curtido al cromo  
básica, por ejemplo, "chromosal B" de la Firma Bayer AG, y se  
sigue tratando durante 90 minutos. Seguidamente se efectúa  
la adición de un 3% de silicato de aluminio N y se sigue  
tratando durante 4 horas en la tina. En lugar del silicato  
25 de aluminio N se pueden emplear con un efecto igual o bien

casi igual de bueno los silicatos A - M y O - Z anteriormente mencionados.

5 El contenido de cromo residual de la flota asciende a 0,2 - 0,8 g /l de óxido de cromo en comparación con un contenido de cromo residual de 7 - 11 g/l de óxido de cromo en el curtido al cromo tradicional.

10 Después del acabado usual se obtienen cueros curtidos en forma igualada, suave como telas, con un contenido en cromo correspondiente a un 4,2% de óxido de cromo, referido a un 0 % de contenido de agua de los cueros.

#### Ejemplo 6

#### Preparación de cueros de vaca para muebles

15 Pieles en bruto de vaca tratadas con ceniza y descalcadas en la forma usual con un espesor de piel de 1,6 - 1,8 mm se enjuagan durante 15 minutos con agua a 35°C. Para la realización del decapado se batanan las pieles en bruto con un 200% de agua, 1,5% de sulfato amónico, 0,3% de ácido acético, durante 30 minutos a 35°C en la tina. Después de  
20 agregar un 1% de un decapado enzimático comercial, por ejemplo, "Oropon O" de la Firma Röhm, se siguen batanando durante 60 minutos. El pH en la piel se encuentra en 7,8 - 8,0. A continuación se enjuaga durante 15 minutos con agua a 22°C y para el tratamiento de picado se trata primeramente con un 100% de agua, 8% de sal común, durante 10 minutos a 22°C,  
25 después, bajo ulterior adición de un 0,9% de sal sódica del

semiester de isopropilo del ácido glutárico, 0,8% de ácido sulfúrico (al 96%), aún durante 2 horas en la tina. El pH en la piel asciende a un 3,5.

5 Para el ulterior curtido se trata primeramente con un 2% de un agente engrasador estable a los electrolitos, comercial, por ejemplo, cloroparafinsulfonato, durante 30 minutos en la tina, después de agregar un 1,5% de óxido de cromo en forma de una sal curtiende al cromo básica, comercial, por ejemplo, "Chromosal B," Bayer AG, durante otras 10 2½ horas y, después de agregar un 2,6% de silicato de aluminio D nuevamente durante 4 horas. En lugar del silicato de aluminio D se pueden emplear con un efecto igual de bueno, o bien casi igual de bueno, los silicatos de aluminio A - C y E - Z anteriormente mencionados.

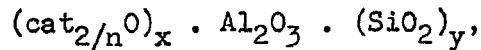
15 El pH final de la flota asciende a 4,0 - 4,2. El contenido de cromo residual en la flota asciende a 0,2 - 0,7 g/l de óxido de cromo en comparación con un contenido de cromo residual de 7 - 11 g/l de óxido de cromo en los procedimientos de curtido tradicionales.

20 Después del acabado usual se obtiene un cuero para muebles suave, de tacto agradable, de buena calidad, con un contenido de cromo correspondiente al 4,1% de óxido de cromo, referido a un 0 % de contenido de agua en los cueros.

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, caracteri-  
5 zado porque en una primera etapa se preparan silicatos de aluminio alcalino, de partícula fina, insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua, de fórmula:



10 donde cat significa un ión de metal alcalino y/o un catión divalente y/o un catión trivalente, n representa un número de 1 - 3, x significa un número de 0,5 - 1,8, y significa un número de 0,8 - 50, preferentemente 1,3 - 20, con un tamaño de partícula de 0,1 u hasta 5 mm, que muestran una capacidad ligadora de calcio de 0 - 200 mg  
15 de CaO/g de sustancia activa anhidro, y, en una segunda etapa, los silicatos de aluminio alcalino, así obtenidos, se suspenden en agua en una cantidad de 10 - 50 g/l y, se agregan ácidos bi- y tricarboxílicos, o bien, sus ésteres parciales hidrolizables, solubles en agua en una  
20 cantidad de 1 - 20 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  
25 de las fibras de cuero, y a continuación se enjuaga con agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente indicada cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente el ión sodio, x significa un número de 0,7 - 1,5, y un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 hasta 25 u, preferentemente 1 - 12 u, con una capacidad ligadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión de metal alcalino, preferentemente el ión sodio, x significa un número de 0,7 - 1,5, y un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula superior a 25 u hasta 5 mm, y una capacidad ligadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

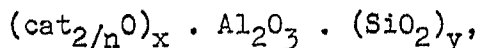
20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión de metal alcalino, y/o un catión di- y/o trivalente, donde cat se compone como mínimo en 20 moles-% de iones de metal alcalino, preferentemente iones sodio, x significa un número de 0,7 - 1,5, n un número de 1 - 3, y un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 u hasta 5 mm y una capacidad ligadora de calcio de 20 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión de metal alcalino, y/o un catión di- y/o trivalente, x significa un número de 0,5 - 1,8, y un número de 0,8 - 6, preferentemente 1,3 - 4, con un tamaño de partícula de 0,1 u hasta 5 mm, y una capacidad ligadora de calcio de 0 hasta 20 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión de metal alcalino, y/o un catión di- y/o trivalente, x representa un número de 0,5 hasta 1,8, y número 15 6 hasta 50, preferentemente 6 hasta 20, con un tamaño de partícula de 0,1 u hasta 5 mm, y una capacidad ligadora de calcio de 0 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 6, caracterizado porque se emplean aquellos silicatos de aluminio en los cuales en la fórmula anteriormente mencionada cat significa un ión sodio, un ión de metal alcalino- térreo preferentemente el ión de calcio o magnesio, un ión zinc, un ión aluminio o una mezcla de éstos iones.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los silicatos de aluminio insolubles en agua, preferentemente conteniendo agua, de fórmula general



donde cat significa un ión de metal alcalino y/o un catión

divalente y/o un catión trivalente, n representa un número de 1 - 3, x un número de 0,5 - 1,8, y un número de 0,8 - 50, preferentemente 1,3 - 20, con un tamaño de partícula de 0,1 u hasta 5 mm, que presentan una capacidad ligadora de calcio de 0 - 200 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro, en coexistencia con ácidos di- y/o tricarbónicos, y/o sus ésteres parciales solubles en agua, hidrolizables, que muestran una solubilidad en ácido, como mínimo parcial, en la zona pH de 2,5 hasta 5, preferentemente 3,5 hasta 4,5.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean silicatos de aluminio según la reivindicación 8, que muestran una capacidad ligadora de calcio de 0 hasta 20 mg de CaO/g de sustancia activa anhidro.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los silicatos de aluminio según la reivindicación 8 y 9, que se disuelven como mínimo parcialmente en una solución de 2,5 cc de ácido fórmico concentrado en 100 cc de agua.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los silicatos de aluminio según la reivindicación 8 - 10, que al triturar lentamente bajo agitación en el transcurso de 8 - 30 minutos a una temperatura de 22°C de una suspensión de 2g de silicato de aluminio (referido a la sustancia activa anhidro) en 100 cc de agua destilada con ácido fórmico concentrado, después de una adición total de 2 cc de ácido, muestran un pH en la suspensión superior a 2,5.

25

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean los silicatos de aluminio según la reivindicación 11, en los que el pH de la suspensión, que se alcanza después de agregar 2 cc de ácido fórmico, se encuentran entre 2,5 y 5,5, preferentemente entre 3,5 y 4,5.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los silicatos de aluminio según la reivindicación 1 - 12 se emplean en conexión con ácido adípico.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 13, caracterizado porque los ácidos di- y/o tricarboxílicos, y/o sus ésteres parciales hidrolizables se emplean en la flota de curtido y/o en el picado en una cantidad de 1 hasta 20 g/l.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1 - 4, caracterizado porque los silicatos de aluminio se emplean en la flota de curtido en una cantidad de 10 hasta 50 g/l, referido al producto anhidro.

16.- Procedimiento para el tratamiento del cuero durante su curtido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 56 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de Mayo 1979

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PONS  
D.º de Firmado J. Suarez Diaz