

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 633**

51 Int. Cl.:

C14C 3/04 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11183499 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2013 EP 2574682**

54 Título: **Composición respetuosa con el medio ambiente, adecuada para curtido del cuero, que comprende zeolita**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2014

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**BAGIRAN, CUNEYIT;
BRENDLER, DOMINICUS y
WEGENER, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 442 633 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición respetuosa con el medio ambiente, adecuada para curtido del cuero, que comprende zeolita

La presente invención se refiere a una composición adecuada para curtido del cuero. Adicionalmente, la presente invención se refiere a un método para fabricación de dicho compuesto y, más específicamente, a ciertos usos de la misma.

Antecedentes

El curtido es una etapa de proceso en la transformación de pieles animales en cuero duradero. En el curtido, la estructura de las proteínas de la piel se altera de modo permanente. El proceso de curtido está orientado, además de a evitar la pudrición de la piel, a aumentar la resistencia al agua, la humedad y el uso, aportando adicionalmente flexibilidad, propiedades anti-alérgicas y atractivo visual. Se requieren procesos de pretratamiento antes que pueda tener lugar el curtido, tales como corte, descalcado y/o procesos de pre-curtido como maceración, desengrasado, frisado y blanqueo que se incluyen típicamente en las etapas de procesamiento.

Existen tres métodos de curtido dominantes; curtido con aldehído o Synthan, curtido mineral con predominio de curtido al cromo, y curtido vegetal. Cada uno de estos agentes de curtido produce cueros con propiedades diferentes. Sin embargo, se ven favorecidas soluciones cada vez más respetuosas con el medio ambiente tales como agentes de curtido sin cromo o aldehído, especialmente, por ejemplo, en la industria del automóvil.

El curtido al cromo con sulfato de cromo básico se utiliza en el 85% de la producción mundial de cuero curtido. Una ventaja principal en este método es la temperatura de contracción muy alta, 100°C o más, proporcionada al cuero acabado por el método. El inconveniente futuro principal estará representado por los problemas ambientales relacionados con uso de cromo y el agotamiento de la disponibilidad del mineral. El aspecto visual de la tonalidad de color azulado es otra característica indeseable del producto. En el curtido al cromo, las sales de cromo reticulan las moléculas proteínicas del colágeno que hacen las pieles menos susceptibles a los efectos del calor y la putrefacción. El proceso de curtido al cromo, sin embargo, requiere el uso de productos químicos adicionales tales como soluciones tampón y soluciones de basificación. Antes de la introducción del cromo básico, se requieren varios pasos para producir una piel susceptible de curtido que incluyen raspado, apelmbrado con cal, introducción de agentes alcalinos tales como hidróxido de sodio, descalcado, restablecimiento del pH neutro, maceración, o reblandecimiento de la piel con enzimas, decapado, es decir disminución del pH de la piel con sal y ácido sulfúrico. El pH es muy ácido cuando se introduce el cromo para asegurar que los complejos de cromo sean suficientemente pequeños para adaptarse entre las fibras y residuos del colágeno. Una vez que se alcanza el nivel deseado de penetración del cromo en la piel, el pH del material se eleva de nuevo, es decir se "basifica" para facilitar el proceso. En esta etapa, las pieles curtidas al cromo obtienen el color azulado.

El curtido mineral moderno sin cromo comprende el uso de silicatos de aluminio y sodio (NAS), que producen un cuero curtido con tonalidad de color blanquecina. Se han testado zeolitas sintéticas que proporcionan también productos de cuero duraderos, resistentes, procesables mecánicamente con facilidad, rasurable y dimensionalmente estables. Un inconveniente típico en estos procesos es la temperatura de contracción disminuida, TF, de las pieles comparada con el curtido al cromo debido a la formación de complejos con el colágeno menos estables.

El curtido vegetal es un proceso anterior al curtido mineral, originándose su nombre del uso de tanino en el proceso. Los taninos se fijan a las proteínas del colágeno en la piel y las recubren haciendo que las mismas se vuelvan menos solubles en agua, más resistentes al ataque bacteriano, y aumentando la flexibilidad de la piel. Este método de curtido es, sin embargo, muy lento y ha sido desplazado en gran parte por el curtido más eficiente al cromo, que es más rápido, teniendo una duración inferior a un día, y produce un cuero estirable que es resistente para el uso v.g. en bolsos de mano y prendas de vestir. El curtido vegetal está todavía en uso para v.g. muebles y cueros de equipajes.

En el curtido con aldehído, los grupos amino del colágeno se hacen reaccionar con aldehídos. La temperatura de contracción obtenida es adecuada, aproximadamente 75°C, pero la tonalidad de color de la piel curtida es amarillenta, o a veces incluso anaranjada. El inconveniente principal es que la piel puede modificarse sólo parcialmente. El curtido con aldehído se utiliza típicamente en conjunción con otros agentes de curtido, pero no es adecuado como el agente de curtido único. La posible liberación de formaldehído es otro problema. Específicamente, esto constituye una materia en litigio en la industria del automóvil y de los juguetes, en donde se han impuesto límites de concentración estrictos.

Costantini et al., Studies on the tanning reactions of zeolite en JALCA, vol. 95, 2000, pp. 125-137 da a conocer un estudio acerca de las reacciones implicadas en el precurtido o curtido cuando se utilizan agentes de enmascaramiento basados en zeolitas. La estabilidad hidrotérmica del silicato de aluminio y sodio está considerada como demasiado baja para uso en el curtido exclusivamente por una zeolita. El papel del pH y las soluciones ácidas en la descomposición de los aluminosilicatos se resaltan y se exponen en detalle. El ácido maleico y el ácido ftálico están considerados como los únicos ácidos carboxílicos posibles para elevar la temperatura de contracción a un

nivel aceptable. Las temperaturas de contracción se determinan por espectroscopia de barrido diferencial. Las pieles se someten a precurtido antes del curtido real.

5 GB 2.368.346 da a conocer un sistema de pre-curtido para cuero que comprende tratar la piel con un material de zeolita, tal como silicato de aluminio y sodio en un primer paso de pre-curtido y tratar posteriormente la piel con uno o más agentes de curtido aldehídicos modificados. En esta etapa, la piel es adecuada para cierto número de pasos de curtido diferentes, a saber curtido al cromo, curtido vegetal, curtido sintético o combinaciones de los mismos.

10 El silicato de aluminio y sodio utilizado para curtido del cuero tiene que añadirse en la fase ácida con el resultado de que el mismo se hidroliza a sales alcalinas de aluminio y ácidos polisilícicos. Dado que el silicato de aluminio y sodio no tiene tiempo suficiente para penetrar por completo en la piel y convertirse en un agente activo de curtido antes de la descomposición, la acción de curtido se verá restringida a las capas externas de la piel.

15 US 4.264.318 y US 4.264.319 dan a conocer un proceso de curtido para la producción de pieles curtidas aprestadas. En este proceso, las pieles curtidas decapadas se someten a la acción de un líquido acuoso que contiene agentes de curtido. Un aluminosilicato insoluble en agua que contiene agua combinada, de la fórmula $(Cat_{2/n}O)_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y$, en donde Cat representa un catión seleccionado del grupo constituido por metales alcalinos, iones metálicos bivalentes, iones metálicos trivalentes y mixturas de los mismos; n representa un número entero de 1 a 3; o x es un número de 0,5 a 1,8; e y es un número de 0,8 a 50, se añade al baño de decapado como el agente de curtido. Agentes de curtido adyuvantes tales como cromo y productos químicos adicionales tales como ácidos carboxílicos que tienen al menos dos grupos carboxilo pueden añadirse en la etapa de precurtido y curtido.

20 EP 0 439 006A da a conocer el tratamiento de tamices moleculares zeolíticos con ácidos monocarboxílicos aromáticos a temperatura elevada para formar productos zeolíticos pulverulentos tratados, que se utilizan como agentes de formación de núcleos para poliolefinas.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición exenta de toxicidad adecuada para curtido de cuero y que proporciona un comportamiento de temperatura de contracción adecuado.

25 Otro objeto es proporcionar una composición eficiente en costes y fácil de manejar adecuada para curtido del cuero.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición de agente de curtido sin cromo para producción de cuero de calidad mejorada.

Otro objeto adicional es proporcionar un método para fabricación de dicha composición adecuada para curtido del cuero y que tiene un comportamiento de temperatura de contracción adecuado.

30 En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición respetuosa con el medio ambiente que es adecuada para curtido del cuero, como se expone por la reivindicación 4.

En el segundo aspecto, se proporciona un método para fabricación de una composición respetuosa con el medio ambiente, y especialmente la composición definida en la reivindicación 4 producida como se expone en la reivindicación 1.

35 En la utilización de la composición de la presente invención para curtido se encontró que la zeolita que ha sido modificada mediante, v.g. ácido fórmico, y preferiblemente con una sal metálica tal como una sal ácida de aluminio, da como resultado un curtido eficaz. La piel se curte no simplemente desde la superficie de la misma, sino que el agente de curtido es capaz de penetrar más profundamente en la piel. El aumento del pH en la piel es lento, debido a la liberación controlada de ácido por la estructura de la zeolita.

40 Figuras

La figura 1 muestra el pH de la solución de curtido en función de la cantidad y calidad del agente de curtido añadido de acuerdo con el ejemplo 8.

Descripción detallada de la invención

45 En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que es capaz de reemplazar los compuestos de cromo en el curtido. Adicionalmente, la composición de la presente invención es capaz de reemplazar simultáneamente los agentes tampón y/o agentes de basificación requeridos en, v.g., el proceso de curtido al cromo. La composición de la presente invención puede utilizarse por tanto en lugar de la totalidad de los tres productos químicos utilizados típicamente; el sulfato de cromo básico, el tampón y la base que simplificará considerablemente el proceso de curtido y reducirá los costes de producción.

50 Una ventaja adicional en la utilización de una composición de acuerdo con la presente invención es que la tonalidad de color del cuero final será blanquecina en lugar de ser azulada como ocurre en el curtido al cromo.

La composición de la presente invención comprende una zeolita que está tratada específicamente con un ácido monocarboxílico. El ácido monocarboxílico es con preferencia un ácido monocarboxílico concentrado que se impregna o se difunde específicamente en la estructura de la zeolita, es decir reacciona con la zeolita utilizada. El ácido monocarboxílico se selecciona de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico o

5 mixturas de los mismos. Se ha encontrado ventajoso el uso de un ácido monocarboxílico inferior, contrariamente a la doctrina anterior tal como v.g. Costantini et al., dado que proporciona una susceptibilidad mejorada de penetrar en la estructura y los poros de la zeolita comparada con los ácidos monocarboxílicos superiores.

En una realización, el ácido monocarboxílico se selecciona de ácido fórmico o ácido acético, siendo con preferencia el ácido monocarboxílico ácido fórmico.

10 La composición de la presente invención es especialmente adecuada para usos en los que se requiere un compuesto acidificante, con preferencia en el curtido del cuero.

Con objeto de proporcionar una acidez lo más eficaz posible por unidad de volumen y una respuesta de acidificación y curtido lo más eficiente posible, se favorece el uso de ácido monocarboxílico concentrado. La concentración del ácido monocarboxílico a utilizar es 84% en peso o más, con más preferencia 90% o más, muy preferiblemente 95%

15 o más, tal como 99%. Se prefiere un ácido concentrado a fin de proporcionar un contenido de humedad lo más bajo posible para el producto final. Se prefiere la zeolita seca o desecada en lo que afecta a la humedad, por ejemplo, las propiedades de manipulación del producto en polvo, tales como la fluidez.

En una realización preferida, la composición es un producto de reacción de zeolita con ácido monocarboxílico concentrado, preferiblemente ácido fórmico de 99,5% en peso, y se representa por la fórmula 1:

20
$$\text{NaAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + x\text{HCOOH} \quad (1)$$

Esta reacción debería conducir a la formación de formiato de sodio, NaCOOH, y una zeolita acidificada, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pero en el análisis de la composición producida no pudo detectarse cantidad alguna de formiato de sodio. Además, no pudo detectarse en absoluto el olor característico del ácido fórmico libre en el compuesto formado, lo que sugería que no estaba presente ácido fórmico libre alguno.

25 Adicionalmente, la estructura de la zeolita se mantenía intacta después del tratamiento con ácido monocarboxílico, es decir, el análisis demuestra que no tiene lugar descomposición o desintegración alguna. A medida que varía el volumen de poros de la zeolita, puede variar de acuerdo con ello la cantidad de ácido carboxílico impregnada fácilmente.

30 Las estructuras y la reactividad de las zeolitas pueden modificarse por confinamiento de moléculas específicas en los pequeños poros de su interior. Por ejemplo, la forma hidrógeno de las zeolitas preparadas típicamente por intercambio iónico son ácidos fuertes en estado sólido y pueden facilitar las reacciones catalizadas por el ácido hospedador. Pueden elaborarse zeolitas sintéticas adaptadas para satisfacer los usos específicos buscados. En la actualidad, están identificados aproximadamente 200 entramados singulares de zeolita y se conocen más de 40 entramados existentes naturalmente.

35 Las zeolitas de la presente invención comprenden esencialmente óxidos de Al y Si. La zeolita comprendida en la composición de la presente invención es preferiblemente una zeolita básica. De modo más preferible, el pH de la zeolita básica es aproximadamente 10. Las zeolitas a utilizar son minerales de aluminosilicato microporosos con estructuras de entramado tridimensional abiertas constituidas por tetraedros SiO_4 y AlO_4 enlazados unos a otros por compartición de todos los átomos de oxígeno para formar cavidades intra-cristalinas y canales regulares de

40 dimensiones moleculares. Estos entramados tienen típicamente carga negativa y atraen los cationes positivos que residen en las cavidades para compensar la carga negativa del entramado. Preferiblemente, se incluyen metales alcalinos o metales alcalinotérreos en las zeolitas de la presente invención. Más preferiblemente, las zeolitas comprenden aluminosilicatos de Na, K, Ca o Ba.

45 La ratio de Si a Al en la zeolita es de 0,7 a 2,5. Preferiblemente, la ratio es de 0,7 a 1,2, y con más preferencia de 0,7 a 1,1, tal como de 0,9 a 1,1 o muy próxima a la unidad.

En otra realización preferida, la ratio metal alcalino o alcalinotérreo:Si:Al de la zeolita es aproximadamente 1:1:1, siendo el metal alcalino preferiblemente sodio.

50 En una realización, la zeolita se selecciona del grupo de faujasita, zeolita A, y mordenita, zeolita X, que tienen un contenido posible aproximadamente máximo de aluminio en el entramado tetraédrico, o las mixturas de las mismas. Preferiblemente, la zeolita es tipo A. El número de sitios de intercambio de catión es el máximo en estas zeolitas, haciéndolas altamente selectivas para moléculas polares o polarizables.

En otra realización, la zeolita se selecciona de las zeolitas definidas por sus números CAS de 1344-00-9, 1318-02-1 y/o 1318-02-1.

La zeolita de acuerdo con la presente invención tiene un contenido bajo de humedad, menor que 20% en peso, con más preferencia menor que 10%, muy preferiblemente menor que 7%, tal como menor que 5%, o incluso 4% o menos. La zeolita puede secarse, preferiblemente secarse en horno, antes de someterla a tratamiento con ácido monocarboxílico.

- 5 De acuerdo con una realización, se prefiere la zeolita A 4 que tiene un tamaño de poro de 4 Å. Especialmente, se encontró que la combinación de zeolita A 4 secada en horno tratada con ácido fórmico exhibe un comportamiento excelente.

- 10 La ratio de ácido monocarboxílico a zeolita es preferiblemente de 5 a 40% en peso. La ratio es en cierto grado dependiente de la calidad del ácido utilizado. Para ácido fórmico, la ratio más preferida es de 7 a 30%, muy preferiblemente de 8 a 28%, tal como de 10 a 25%. El olor característico del ácido fórmico se hace claramente evidente cuando la ratio excede de 40% en peso. Para ácido acético, la ratio más preferida es de 7 a 35%, muy preferiblemente de 10 a 34%, tal como de 13 a 33%.

Preferiblemente, las zeolitas y las zeolitas impregnadas utilizadas de acuerdo con la presente invención no incluyen cantidad alguna de metales pesados o metales tóxicos tales como cromo.

- 15 La composición del agente de curtido que comprende la zeolita tratada con ácido monocarboxílico puede comprender adicionalmente co-agentes de curtido. Estos co-agentes de curtido incluyen sales inorgánicas que mejoran el comportamiento de pH requerido de la composición en la etapa acuosa del curtido. Estas sales en estado sólido comprenden sales tampón de pH, preferiblemente sulfatos metálicos, con más preferencia sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio forma ácido sulfúrico por disolución en agua y contribuye a reducir y estabilizar el pH.
- 20 Adicionalmente, los co-agentes de curtido pueden incluir ácidos carboxílicos sólidos, preferiblemente ácido cítrico, ácido ortofosfórico, ácido salicílico, ácido láctico o poli(silicato-sulfato de aluminio) (PASS). Además, pueden utilizarse como co-agentes de curtido reforzadores orgánicos, preferiblemente aldehído glutárico (sulfato de tetrakis-hidroximetil-fosfonio, THPS) o una resina de peso molecular bajo, preferiblemente resinas de metilol).

- 25 En una realización preferida, la composición de agente de curtido comprende adicionalmente sulfato de aluminio. La sal sulfato contribuye al tamponamiento de la solución de curtido y da como resultado una eficiencia mejorada en combinación con la zeolita tratada con ácido monocarboxílico, preferiblemente ácido fórmico. El aumento de pH durante el curtido se retarda y el procedimiento de curtido se controla mejor cuando se utiliza la adición de sal sulfato. La piel se curte hasta el centro y el curtido es más eficiente. El efecto de curtido se restringirá a la superficie de la piel si se utiliza meramente zeolita sin el ácido monocarboxílico, y el centro se volverá inflexible e inelástico. A pesar de la adición de una sal sulfato, se requiere impregnación con un ácido monocarboxílico.
- 30

En otra realización preferida, la composición de curtido comprende adicionalmente sulfato de aluminio y THPS. El uso de sal ácida de aluminio suprime la tendencia al aumento del pH, favoreciendo el perfeccionamiento del curtido. El THPS contribuye al efecto de curtido por mejora de la reticulación del colágeno y, por ejemplo, inhibición del crecimiento de moho.

- 35 La composición de la presente invención es con preferencia esencialmente inodora. La misma exhibe preferiblemente un pH de 4 a 7, con más preferencia de 4,3 a 7 cuando se dispersa en agua.

- 40 El aspecto del material es un polvo sólido, y tiene preferiblemente la misma fluidez que la zeolita utilizada como precursor, es decir que el tratamiento de acuerdo con la invención no degrada las propiedades de manipulación. El aspecto sólido proporciona una ventaja de manipulación comparado con v.g. los agentes de curtido líquidos. El agente de curtido de la presente invención tiene una solubilidad razonable en soluciones acuosas ácidas, especialmente a pH de aproximadamente 2,5 que es el pH típico para el curtido.

La adición de la composición de acuerdo con la presente invención a una solución acuosa de curtido de piel con pH comprendido entre 2,8 y 3,5, con preferencia aproximadamente 2,4, proporcionará un auto-tamponamiento del pH a un valor de 3,5 a 4,5 cuando se dispersa en la mixtura.

- 45 La composición de acuerdo con la presente invención se ha encontrado ambientalmente beneficiosa v.g. en soluciones de curtido, dado que simplifica el proceso de curtido al tiempo que retiene un procesamiento global razonable. Adicionalmente, esta composición puede adsorber más líquidos tales como ácido fórmico libre, aldehído glutárico, resinas de metilol, y análogas, que se sabe son beneficiosos en el curtido y los procesos de acabado del cuero.

- 50 La composición de la presente invención adecuada para uso como agente de curtido tiene la ventaja de que puede reemplazar directamente el agente de curtido al cromo utilizado típicamente en el proceso de fabricación de las pieles. No se requiere cambio sustancial alguno en el diagrama de flujo del proceso. En un proceso típico de curtido mineral, la piel se decapa con una solución que contiene ácido fórmico a un pH de 2,8 a 3,4 antes de la adición del agente de curtido. Esto requiere el uso de un tampón de fosfato de sodio para tamponar la solución, y una base de acción lenta tal como óxido de magnesio o bicarbonato de sodio para basificación a fin de conseguir el pH final próximo a 4 para completar el curtido. El agente de curtido de la presente invención contiene ya el tampón. El mismo se disuelve a un pH de 2,8 a 3,4 en el decapante de ácido fórmico y se auto-basifica a pH de aproximadamente 4 en
- 55

aproximadamente 8 horas. El uso del compuesto de la presente invención elimina además por tanto la necesidad de tamponamiento y/o basificación separados.

5 En el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricación de una composición adecuada para v.g. curtido del cuero. En este método, se introduce primeramente zeolita en un reactor, u otra vasija adecuada para soportar las condiciones de tratamiento requeridas. La zeolita proporcionada se mantiene en movimiento mientras se introduce ácido monocarboxílico concentrado sobre la zeolita que se encuentra en el interior del reactor.

10 Es esencial introducir el ácido en una forma de pulverización es decir, de modo suficientemente lento y uniforme para asegurar que se obtiene y se mantiene una composición homogénea sólida pulverulenta, similar al polvo de zeolita original, y que al mismo tiempo se controla la temperatura de esta mixtura. La temperatura de la mixtura debe mantenerse suficientemente baja, en un valor crítico de 50°C, preferiblemente por debajo de 50°C, a fin de evitar que tengan lugar reacciones indeseables, dado que el tratamiento del ácido monocarboxílico con la zeolita es exotérmico. Tales reacciones indeseables se originan por picos de calor, y adicionalmente, la temperatura excesivamente alta causa la volatilización del ácido. Las reacciones indeseables pueden comprender degradación de la estructura de la zeolita tal como descomposición, efecto reducido de la carga de ácido, formación de partículas duras u otros efectos secundarios indeseables o perjudiciales.

15 Por el término pulverización se entiende un flujo líquido atomizado en gotitas de tamaño pequeño. Generalmente se entiende que una composición significa una colección dinámica de gotas dispersadas en gas. El proceso de formación de una pulverización se denomina atomización. Típicamente se utiliza una tobera pulverizadora para generar una pulverización. La característica principal de una pulverización consiste en distribuir el material a lo largo de una reacción transversal especificada y generar un área de superficie líquida. Una persona experta en la técnica es capaz de seleccionar la tecnología de pulverización más apropiada dependiendo de la configuración del reactor.

20 Preferiblemente, una pulverización adecuada se proporciona por un atomizador de tobera capaz de inyectar una pulverización dispersable con un tamaño de gota pequeño, preferiblemente en el rango de 0,01 a 1 mm de diámetro. El ritmo de transferencia de masa del ácido puede ajustarse por medida de la temperatura de la mixtura zeolita-ácido resultante y ajuste del ritmo de transferencia de masa a un valor en el cual esta temperatura sea todavía inferior al valor crítico. La pulverización puede realizarse de manera continua o discontinua.

25 La zeolita tiene que estar en movimiento dentro del reactor. Preferiblemente, este movimiento es suficientemente enérgico a fin de asegurar una uniformidad satisfactoria para el contacto con el ácido y evitar la generación de puntos calientes locales. Una opción preferida consiste en utilizar un reactor de tambor o análogo en el que la velocidad de rotación pueda ajustarse de acuerdo con las necesidades de mezclado. Una persona experta es capaz de optimizar la mezclado para mantener una temperatura uniforme por debajo del valor crítico.

30 En una realización preferida, el reactor está equipado con un sistema de refrigeración para asegurar que la temperatura de la mixtura se mantiene por debajo de la temperatura crítica. Más preferiblemente, se utiliza un reactor de tambor con una envoltura o camisa de refrigeración. Existen varias otras opciones disponibles comercialmente para enfriamiento en un montaje de reactor adecuado para el uso presente que pueda ser aplicable y esté dentro de la experiencia de una persona especializada.

35 En una realización preferida, la cantidad de los ácidos monocarboxílicos pulverizada sobre la zeolita está dentro de una proporción de 25 a 50% en peso, con más preferencia de 7 a 35%, muy preferiblemente de 10 a 30%. El tamaño de poro y la cantidad de la zeolita pueden causar cierta variación en el resultado deseado.

40 En una realización preferida, se pulveriza sobre la zeolita ácido fórmico concentrado, muy preferiblemente ácido fórmico de 99% en peso, con preferencia una zeolita básica de tipo A o X. La temperatura crítica en este caso es 50°C, con preferencia 45°C, muy preferiblemente 35°C, tal como 30°C.

45 En otra realización preferida, se pulveriza sobre la zeolita ácido acético concentrado, con preferencia ácido acético de 99% en peso, con preferencia una zeolita básica de tipo A o X. La temperatura crítica en este caso es 50°C, con preferencia 45°C, muy preferiblemente 35°C, tal como 30°C.

En otra realización preferida adicional, se pulveriza sobre la zeolita ácido propiónico concentrado, con preferencia ácido propiónico de 99% en peso, con preferencia una zeolita básica de tipo A o X. La temperatura crítica en este caso es 50°C, con preferencia 45°C, con más preferencia 35°C, tal como 30°C.

50 Cuando la totalidad del ácido monocarboxílico se ha dosificado en el reactor, se completa la reacción. Después de enfriar a la temperatura ambiente, el producto está listo. El producto tiene una vida útil de al menos varios meses, posiblemente años.

55 En una realización preferida, se añade sulfato metálico, con preferencia sulfato de aluminio, a la composición después de proporcionar el ácido monocarboxílico a la zeolita. Esta adición contribuye a reservar o incluso reducir la temperatura final de la composición, que tiende a aumentar debido a la reacción exotérmica entre la zeolita y el ácido monocarboxílico.

Se proporciona el uso de la composición para tratamiento del cuero. Este tratamiento consiste preferentemente en el curtido de la piel.

5 En una realización, cuando la piel se ha pretratado por descalcado y maceración y ha pasado la etapa de decapado que tiene un pH típico de aproximadamente 2,5, la misma se somete a curtido. En esta etapa, la composición de la presente invención se añade a la vasija de curtido de la piel que comprende una solución acuosa que es principalmente agua, con preferencia en una cantidad que oscila desde 5 a 20% en peso de la masa de la piel, preferiblemente desde 4 a 15%. Se añade el compuesto de curtido y se realiza el curtido. Subsiguientemente, las pieles se retiran de la solución y la solución se desecha típicamente.

10 En una realización preferida, la secuencia de proceso comprende (a) una etapa de eliminación del decapante; (b) lavado de la piel; (c) un curtido que incluye adiciones de agua, ácido fórmico y ácido sulfúrico antes de proporcionar el agente de curtido de la zeolita tratado con ácido monocarboxílico de acuerdo con la presente invención a la solución de curtido. Cuando se utiliza, v.g., un agente de curtido al cromo, el agente de curtido comprende adicionalmente adiciones de otros productos químicos tales como agentes de precurtido, agentes de tamponamiento tales como formiatos metálicos y/o agentes de basificación tales como bicarbonatos metálicos. En la utilización de la zeolita tratada con ácido monocarboxílico como el agente de curtido, la necesidad de estos productos químicos adicionales resulta superflua.

Una ventaja de la utilización de la composición de la presente invención como el agente de curtido es que la solución residual está exenta de cromo y puede ser desechada fácilmente, o incluso reciclada. Una ventaja adicional es que la piel o producto de cuero real que se origina por el proceso de curtido está también totalmente exenta de cromo.

20 Se proporciona un cuero sin cromo que tiene una temperatura de contracción T_s alta, que es mayor que 65°C, con preferencia mayor que 70°C, con más preferencia mayor que 72°C, tal como 75°C, y que no tiene una tonalidad de color azulada sino blanquecina. El cuero sin cromo se obtiene ventajosamente por el método y la composición de curtido arriba descritos. Preferiblemente, el producto de cuero obtenido está curtido hasta el centro y proporciona una sensación táctil especialmente suave.

25 Por temperatura de contracción, T_s , se entiende una temperatura medida de acuerdo con el Test Estándar ASTM D6076-08, método que está diseñado para determinar la temperatura a la que un espécimen de cuero humedecido a fondo experimenta contracción. La contracción ocurre como resultado de la desnaturalización hidrotérmica de las moléculas de proteína del colágeno que forman la estructura de fibra del cuero. La temperatura de contracción del cuero se ve influida por muchos factores diferentes, la mayoría de los cuales parecen afectar al número y la naturaleza de las interacciones de reticulación entre las cadenas polipeptídicas adyacentes de las moléculas de proteína del colágeno. El valor de la temperatura de contracción del cuero se utiliza comúnmente como indicador del tipo de curtido o el grado de curtido, o ambos. En la presente invención, T_s es la temperatura a la que un cuero humedecido concienzudamente experimenta contracción.

35 La composición de la presente invención, es decir la zeolita tratada con ácido monocarboxílico es capaz de liberar dicho ácido monocarboxílico al ambiente en un medio alcalino. Cuando se pone en contacto el ácido monocarboxílico, con preferencia ácido fórmico, con peróxido de hidrógeno se forma un perácido, con preferencia ácido perfórmico. En ambiente alcalino, la formación de perácidos no ocurre típicamente a no ser que esté presente un activador. El activador proporciona una liberación lenta de ácido monocarboxílico, dando como resultado la formación de perácido in situ. La composición de zeolita que tiene con preferencia una ratio Al a Si alta, que se hace reaccionar con ácido monocarboxílico es capaz de funcionar como activador.

La invención se ilustra adicionalmente por los ejemplos no limitantes siguientes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

45 Una zeolita A 4 pulverulenta secada al horno que tenía una ratio Na:Si:Al de 1:1:1 (de Industrial Chemicals Limited) se añadió a un mezclador turbulento (secador de paletas Lödige VT(A) 300) equipado con un sistema de refrigeración. Se pulverizó lenta y continuamente sobre la zeolita ácido fórmico concentrado de 99% en peso (Kemira Chemicals), mientras se mezclaba enérgicamente la composición resultante. La reacción se completó cuando se había introducido todo el ácido fórmico en la mixtura.

Se testaron ratios las siguientes de ácido fórmico a zeolita en % en peso:

- 50 Muestra A: 1:3, es decir 24,5% en peso de ácido fórmico y 75,5% en peso de zeolita;
Muestra B: 2:3, es decir 40% en peso de ácido fórmico y 60% en peso de zeolita;
Muestra C: 3:7, es decir 30% en peso de ácido fórmico y 60% en peso de zeolita.

El ácido fórmico reaccionaba exotérmicamente con la zeolita. La temperatura de la mixtura se mantuvo por debajo de 50°C por mezcladura y refrigeración externa eficientes.

5 En el test A se obtuvo un polvo sólido que fluía libremente, que estaba exento de olor de ácido fórmico. El análisis demostró que la muestra de test tenía 75,5% en peso de zeolita 4A y 24,5% en peso de ácido fórmico. Además, se encontró que la estructura de la zeolita se mantenía intacta.

En el test C se obtuvo un polvo sólido que fluía libremente. La muestra tenía un leve olor ácido, que sugería la presencia de algo de ácido fórmico libre.

En el test B se obtuvo un polvo sólido con algunos aglomerados esféricos. La muestra tenía un olor ácido evidente, lo que sugería la presencia de ácido fórmico libre.

10 Ejemplo 2

Se añadió una zeolita A 4 pulverulenta secada al horno que tenía una ratio Na:Si:Al de 1:1:1 (de Industrial Chemicals Limited) a un mezclador turbulento (secador de paletas Lödige VT(A) 300). Se pulverizó lenta y continuamente sobre la zeolita ácido acético concentrado, de 99% en peso (Kemira Chemicals) mientras se mezclaba enérgicamente. La reacción se completó cuando se hubo introducido todo el ácido acético en la mixtura.

15 Se preparó una muestra con ratio de ácido acético a zeolita de 1:2, es decir 30% en peso de ácido acético a 70% en peso de zeolita.

El ácido acético reaccionaba exotérmicamente con la zeolita. La temperatura de la mixtura se mantuvo por debajo de 50°C por mezcladura y refrigeración externa eficientes.

20 Se obtuvo un polvo sólido que fluía libremente, que estaba exento de olor de ácido acético. El análisis demostró que la muestra de test tenía 70% en peso de zeolita 4A y 30% en peso de ácido acético. Además, se encontró que la estructura de la zeolita se mantenía intacta.

Ejemplo 3

Se introdujo el producto A del ejemplo 1 en agua pura en una concentración de 1% en peso. Se formó una suspensión espesa blanquecina que tenía un pH de 5,86.

25 Cuando se introdujo este producto en agua pura a una concentración de 10% en peso, se formó una suspensión espesa claramente blanca que tenía un pH de 5,78.

Ejemplo 4

Se prepararon muestras D y E de igual modo que en el ejemplo 1, con la diferencia de que la ratio de ácido fórmico a zeolita era

30 D: 24% a 76% en peso

E: 36% a 64% en peso.

Las muestras se tamizaron a un tamaño de partícula inferior a 125 µm. Se formaron dos soluciones acuosas ajustando el pH de las mismas a 2,5 por adición de ácido fórmico concentrado. Subsiguientemente, se introdujeron gradualmente las muestras D y E en estas soluciones en incrementos de aproximadamente 0,08 g.

35 La tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Cantidad acumulada de D o E in g	pH en la solución D	pH en la solución E	Observaciones
0	2,49	2,46	Sin observaciones
0,07	2,97	2,94	Blanca al comienzo pero se vuelve incolora
0,13	3,33	3,22	Blanca al comienzo pero se vuelve incolora
0,24	3,77	3,52	Blanca al comienzo pero se vuelve totalmente incolora (poca opalinidad)
0,32	4,01	3,66	Blanca al comienzo pero se vuelve incolora (poca opalinidad) después de un periodo de demora más largo
0,41	4,11	3,81	Blanca al comienzo pero se vuelve incolora (poca opalinidad) después de un periodo de demora largo

Ejemplo 5

Se curtieron pieles de bovino por el método convencional de curtido al cromo utilizando

- 1) agente de curtido al cromo (BCS) como proceso de referencia, y
- 2) zeolita tratada con ácido fórmico preparada de acuerdo con el ejemplo 1 con la ratio de ácido fórmico a zeolita de 13% en peso de ácido fórmico y 87% en peso de zeolita.

En el primer proceso al cromo, se obtuvo una temperatura de contracción de 95°C para el cuero acabado, y en el segundo proceso de zeolita tratada con ácido fórmico una temperatura de 75°C. El color del cuero procedente del primer proceso al cromo era claramente azulado, en comparación con el color blanquecino del cuero procedente del segundo proceso.

Ejemplo 6

Se prepararon 3 muestras F, G y H de acuerdo con el ejemplo 1 con las excepciones de utilización de 25 kg de zeolita y

Muestra F: 13% en peso de ácido fórmico (3,8 kg) y 87% de zeolita

Muestra G: 25% en peso de ácido fórmico (7,9 kg) y 75% de zeolita

- Muestra H: 7,8% en peso de ácido fórmico (3,8 kg) y 40% de sulfato de aluminio (19,1 kg, tamaño de partícula inferior a 280 µm) y 52,2% de zeolita.

La zeolita se enfrió primeramente a 20°C y se pulverizó ácido fórmico en el mezclador, con lo cual la temperatura en el interior del mezclador se mantuvo por debajo de 45°C. Se añadió sulfato de aluminio después de la alimentación de ácido fórmico. Las mezclas formadas se mezclaron ulteriormente durante media hora.

- Se encontró que la adición de sulfato de aluminio daba como resultado una disminución del pH cuando el polvo sólido obtenido se dispersaba en agua. Una solución al 1% en peso en agua de la muestra H dio un pH de 4,31 y para una solución al 10% en peso el pH era 4,39, mientras que la muestra y G proporcionaban valores de pH de 5,13 y 4,77, respectivamente.

Ejemplo 7

- Se realizó una comparación entre tres agentes de curtido sin Cr y el agente de curtido de acuerdo con la presente invención. Se utilizó la secuencia de proceso representada en la tabla 2.

Las muestras de agente de curtido usadas en el paso de curtido (X1 y X2) para preparación de pieles curtidas, eran:

- referencia 1, AF-Z3: triformiato de aluminio y zeolita
- referencia 2, PAF-Z4: formiato básico de aluminio y zeolita
- referencia 3, PASS-Z0: sulfato de aluminio básico con un estabilizador de silicato con zeolita
- muestra de acuerdo con la presente invención similar al ejemplo 1: zeolita A 4 + ácido fórmico de 99% en una ratio en peso de 75,5:24,5 de zeolita a ácido fórmico.

- El esquema de proceso para las muestras de referencia 1-3 incluía adiciones del agente tampón, bicarbonato de Na, en la etapa Y1 e Y2, mientras que el esquema de proceso para las muestras de acuerdo con la presente invención no incluía las adiciones del agente tampón.

Después del procesamiento de acuerdo con el esquema de la tabla 2, se midieron los valores de pH finales de todas las soluciones de test, obteniéndose como resultado que dichos valores eran iguales, pH 4. Las temperaturas de contracción para los cueros acabados se midieron después de 2 días de almacenamiento.

- Se encontró que las temperaturas de contracción para la referencia 1, la referencia 2, la referencia 3 y la muestra de acuerdo con la invención eran 64, 58, 62 y 73°C, respectivamente.

Estos resultados demuestran claramente el mejor efecto de curtido de la zeolita tratada con ácido fórmico comparada con los otros agentes de curtido sin cromo. Además de la temperatura de contracción superior, el tacto del producto de cuero era más suave que el tacto de las muestras de cuero de referencia.

Tabla 2

Eliminación del decapante						
	Proceso	g/l	Aditivo	t °C	min.	Observaciones
	Eliminación del decapante	100	Agua	33		
		2R/MIN			60	tambor de giro lento
		2	Formiato de Na		30	
		0,5	Bicarbonato de Na		30	
		0,5	Bicarbonato de Na		30	
		0,5	Bicarbonato de Na		30	
		0,5	Bicarbonato de Na		30	
		0,5	Bicarbonato de Na		120	pH=7, Tc=42
			Escurrido/Lavado			
	Lavado	40	Agua	38		
		3R/MIN			90	tambor de giro lento
		60	Agua	38	30	
			Escurrido/Lavado			
	Lavado	40	Agua	38		
		3R/MIN			90	tambor de giro lento
		60	Agua	38	30	
			Escurrido/Lavado			

Curtido						
	Proceso	g/l	Aditivo	t °C	min.	Observaciones
		100	Agua	28		
		1	Ácido fórmico		30	
		1	Ácido fórmico		30	
		0,2	Ácido sulfúrico		180	pH=3
		X1	Agente de curtido, parte 1		60	
		X2	Agente de curtido, parte 2		180	
		1,5	Formiato de Na		60	
		Y1	Bicarbonato de Na		30	
		Y2	Bicarbonato de Na		240	

Ejemplo 8

- 5 Se prepararon una serie de 5 muestras I, J, K, L y M, de acuerdo con el ejemplo 1, con la excepción de utilizar en:

Muestra I (TT-25): ratio de zeolita y ácido fórmico de 75% a 25% con la temperatura máxima de pulverización de 45°C

Muestra J (TT-36): ratio de zeolita y ácido fórmico de 64% a 36% con la temperatura máxima de pulverización de 45°C

Muestra K (TTA-30): ratio de zeolita y ácido acético de 70% a 30% con la temperatura de pulverización máxima de 45°C

5 Muestra L (TT-25G): ratio de zeolita y ácido fórmico de 75% a 25% con la temperatura de pulverización máxima de 45°C y trituración del compuesto resultante antes de dispersión

Muestra M (TT-25AlSulph 70:30): ratio de zeolita y ácido acético de 75% a 25% con la temperatura máxima de pulverización de 45°C y adición de más sulfato de aluminio a la composición en una ratio en peso de 70 a 30 de zeolita tratada con ácido fórmico a sulfato de aluminio.

10 El comportamiento del pH se estudió por introducción gradual de las muestras a intervalos de 0,08 g en 100 ml de agua acidificada (pH 2,5) por ácido fórmico. El cambio de pH resultante de las adiciones de estas muestras se presenta en la figura 1.

Ejemplo 9

15 Se testaron varias composiciones de agente de curtido de acuerdo con el esquema de proceso de la tabla 2. Los parámetros de proceso y los resultados medidos de las muestras de cuero se presentan en las tablas 3-5. Se realizaron tests para comprobación de la influencia de las modificaciones de la composición del agente de curtido en las temperaturas de contracción.

20 Las muestras de referencia incluyen agente de curtido al cromo (BCS = sulfato de cromo básico), productos de amonio y productos de sulfato de aluminio. Las muestras de acuerdo con la presente invención incluyen zeolita A 4 tratada con ácido fórmico y ácido acético sin o con adicionales ulteriores de ácido ortofosfórico, ácido cítrico y THPS (Fennocide). El cuero tratado era de piel de bovino (ZIG).

Tabla 3

Muestras de referencia		Muestras de acuerdo con la presente invención								
	Producto de cromo	Producto comercial de aluminio (BASF)	Producto sulfato de aluminio (Kemira), polisulfato de aluminio	TANFOR-T	TTA-30	TTFP-12	TT-C11	TT-13	TT-FC11	*duplicado
Nombre del producto	Sulfato de cromo básico (BSC)	AF-Z3	PASS-Z0							TT-13 (*)
Aspecto	---	Líquido	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
Al2O3 [%p]	---	8,5	---	---	---	---	---	---	---	---
SO4 [%p]	---	0	---	---	---	---	---	---	---	---
Basicidad [%]	---	< 5	---	---	---	---	---	---	---	---
Dosificación	Is BCS	3,2 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS	1,0 x dosis de BCS

Tabla 4.

Nombre de producto	Sulfato de cromo básico (BSC)	AF-Z3	PASS-Z0	TANFOR-T	TTA-30	TTFP-12	TT-C11	TT-13	TT-13	TT-13 (*)
PASS-10 S Poli-Silicato-Sulfato de Aluminio [%]	---	---	100	---	---	---	---	---	---	---
Zeolita-4A Silicato de Aluminio y Sodio (Na-Al-Si-O ₄) [%]	---	6,7	0	75	70	75,5	75	87	73	87
Agua [%]	---	65	---	---	---	---	---	---	---	---
Triformiato de Aluminio Sólido (Al-(OCOH) ₃) [%]	---	28,3	---	---	---	---	---	---	---	---
Ácido fórmico 99% [%]	---	---	---	25	---	12,5	11	13	11	13
Ácido ortofosfórico 85% [%]	---	---	---	---	---	12	---	---	---	---
Ácido acético 99,8% [%]	---	---	---	---	30	---	---	---	---	---
Ácido cítrico anhidro [%]	---	---	---	---	---	---	14	---	---	---
Fennocide PS 75 [%]	---	---	---	---	---	---	---	---	16	---
Dosificación en el test de curtido (curtido al Cr= 4,0 g/l)	4,0	12,8	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

Tabla 5.

Nombre de producto	Sulfato de cromo básico (BSC)	AF-Z3	PASS-Z0	TANFOR-T	TTA-30	TTFP-12	TT-C11	TT-13	TT-13	TT-13 (*)
Tipo de cuero	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG	ZIG
Peso de cuero [g]	400	400	350	700	350	450	216	165	216	185
pH de partida después de dosificación de H ₂ SO ₄	3	3	3	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,36
Dosificación [%] y tiempo de la muestra [min]	4,0 / 60	12,8 / 60	4,0 / 60	4,0 / 60	4,0 / 120	4,0 / 120	4,0/120	4,0 / 120	4,0 / 120	2,67 / 150
Dosificación [%] y tiempo de la muestra [min]	4,0 / 180	12,8 / 180	4,0 / 180	4,0 / 180	4,0 / 480	4,0 / 480	4,0 / 480	4,0 / 480	4,0 / 480	2,67 / 150
Dosificación [%] y tiempo de la muestra [min]	---	---	---	---	---	---	---	---	---	2,67 / 300
Dosificación [%] y tiempo de formiato de sodio [min]	1,5/60	1,5/60	1,5/60	1,5/330	---	---	---	---	---	---
Dosificación [%] y tiempo de bicarbonato [min]	1,0/30	1,0/30	1,0/30	---	---	---	---	---	---	---
Dosificación [%] y tiempo de bicarbonato [min]	1,0/240	1,0 / 240	1,0/240	---	---	---	---	---	---	---
Tiempo total [min]	570	570	570	570	600	600	600	600	600	600

Nombre producto de	Sulfato de cromo básico (BSC)	AF-Z3	PASS-Z0	TANFOR-T	TTA-30	TTFP-12	TT-C11	TT-13	TT-13	TT-13 (*)
pH final	4	4	4	4,5	4,7	4,5	5,0	5,52	5,3	5,37
Temperatura de contracción (°C)	95	64	62	70 (73 después de 2 días)	74	75	70 (72 al día siguiente)	75	76 (76 al día siguiente)	76

5 Los resultados de las tablas 3-5 muestran que los productos químicos de agentes de curtido basados en aluminio tienen temperaturas de contracción claramente inferiores comparados con las composiciones de acuerdo con la presente invención. Adicionalmente, en la utilización de los agentes de curtido de acuerdo con la presente invención no había necesidad alguna de utilizar productos químicos de tamponamiento y/o basificación tales como formiato de sodio y bicarbonato de sodio. La referencia de cromo, TANKROM, tiene una temperatura de contracción más alta comparada con la muestra de acuerdo con la presente invención, pero la tonalidad de color de la muestra era claramente azulada comparada con el color blanquecino de las otras muestras.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricación de una composición adecuada para curtido de cuero que comprende zeolita tratada con ácido monocarboxílico concentrado, **caracterizado porque** dicho método comprende introducir zeolita que tiene una ratio Si a Al de 0,7 a 2,5 en un reactor y mantener dicha zeolita en movimiento mientras se introduce
- 5 ácido monocarboxílico concentrado seleccionado del grupo de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico y mezclas de los mismos, siendo la concentración de éstos mayor que 84% en peso en lo anterior, con la condición de que la temperatura media de la composición resultante se mantenga a una temperatura de 50°C o inferior.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicha introducción de ácido monocarboxílico
- 10 concentrado tiene lugar por pulverización, realizándose con preferencia la pulverización con utilización de una tobera capaz de atomizar la solución de ácido monocarboxílico.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual el reactor está equipado con un sistema de refrigeración.
4. Una composición adecuada para curtido de cuero y obtenida por el método de una cualquiera de las
- 15 reivindicaciones 1-3 en forma de un sólido pulverulento que tiene un contenido de humedad menor que 20% en peso, que comprende zeolita que tiene una ratio Si a Al de 0,7 a 2,5 tratada con ácido monocarboxílico concentrado seleccionado del grupo de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico y mezclas de los mismos, siendo la concentración de dicho ácido monocarboxílico mayor que 84% en peso, y teniendo intacta la estructura de zeolita.
5. La composición de la reivindicación 4, **caracterizada porque** dicho ácido monocarboxílico se selecciona de
- 20 ácido fórmico o ácido acético, siendo muy preferiblemente el ácido monocarboxílico ácido fórmico.
6. La composición de la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada porque** dicho ácido monocarboxílico es un ácido de concentración mayor que 90%, con más preferencia 99% o mayor.
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-6, **caracterizada porque** la ratio
- 25 de ácido monocarboxílico a zeolita es de 5 a 40% en peso.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** la ratio de ácido fórmico a zeolita es de 7 a 30% en peso, muy preferiblemente de 8 a 28%, tal como de 10 a 25%.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** la ratio de ácido acético a zeolita es de 7 a 35% en peso, muy preferiblemente de 10 a 34%, tal como de 13 a 33%.
- 30 10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-9, **caracterizada porque** dicha zeolita es una zeolita básica, con preferencia zeolita tipo A o X.
11. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-10, **caracterizada porque** dicha composición es un sólido pulverulento que tiene una fluidez igual a la de la zeolita antes de dicho tratamiento con ácido monocarboxílico.
- 35 12. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4-11, **caracterizada porque** la composición comprende adicionalmente sulfato metálico, con preferencia sulfato de aluminio.

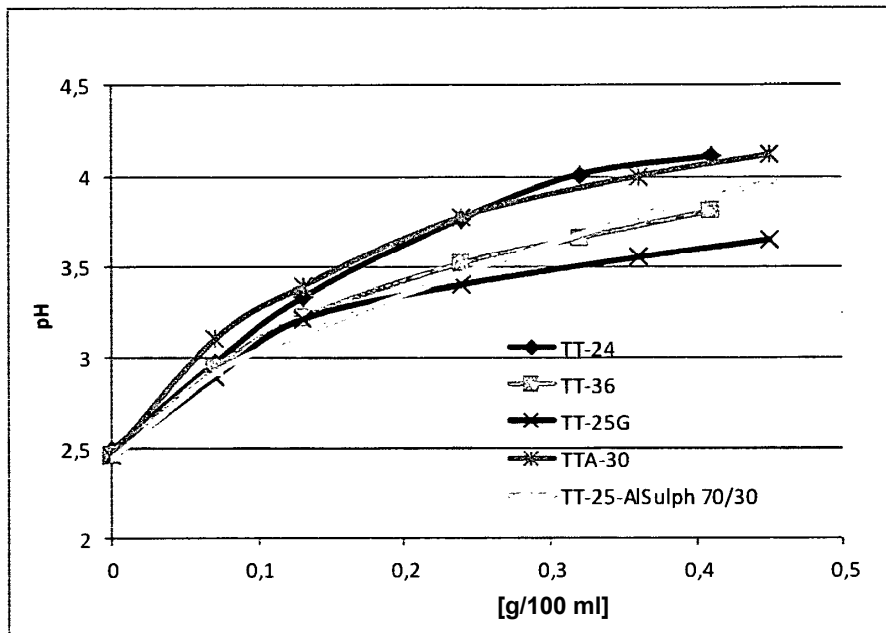


Figura 1