

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902018255A1

Publication Date

20130731

Applicant

ROBBIATI MARCO ANTONIO

Title

USO DI ALLUMINOSILICATI IN COMBINAZIONE A AGENTI NEUTRALIZZANTI
E CONCIANTI PER OTTENERE PELLI ESENTI CROMO (WET WHITE) IN
CONCIA E RICONCIA.

DESCRIZIONE DELL' INVENZIONE INDUSTRIALE AVENTE PER TITOLO:

"USO DI ALLUMINOSILICATI IN COMBINAZIONE CON AGENTI NEUTRALIZZANTI E MATERIALI CONCIANTI, PER OTTENERE PELLI ESENTI DA CROMO IN CONCIA E RICONCIA "

5 a nome: ROBBIATI Marco Antonio, di nazionalità italiana, residente in Via dei Pellegrini 8/4 - 20122 MILANO.

Inventore designato: ROBBIATI Marco Antonio

Depositata il al n.

DESCRIZIONE

10 La presente invenzione si riferisce all'uso di alluminosilicati in combinazione con agenti neutralizzanti e materiali concianti, per ottenere pelli esenti da cromo in concia e riconcia.

15 L'impiego di alluminosilicati di diversa natura e composizione (tipo zeoliti), nel processo di concia e riconcia delle pelli, sino ad ora non ha trovato impiego pratico: questo è dovuto al fatto che la natura insolubile delle zeoliti non ne permetteva una veicolazione negli interstizi fibrillari delle pelli in ambiente acquoso.

20 Le stesse in questa situazione non hanno mai esercitato un legame diretto con gli aminoacidi costituenti la struttura collagenica delle pelli; al limite, hanno portato ad una riduzione delle quantità di ausiliari impiegati e dei materiali tannici, con una riduzione del carico inquinante per inglobamento dello stesso
25 nella loro struttura a gabbia, e quindi di fatto una non

rilevazione di un carico inquinante presente.

Scopo della presente invenzione è quello di risolvere i suddetti problemi della tecnica anteriore, prevedendo un uso di alluminosilicati in combinazione con agenti neutralizzanti e
5 materiali concianti, per ottenere pelli esenti da cromo in concia e riconcia, laddove, invece, la struttura alluminosilicica delle zeoliti viene disgregata in presenza di acidi deboli e agenti tannici congiuntamente.

Si esplica in tal modo una sinergia attiva tra i componenti
10 che sviluppano una capacità tannica dell'alluminosilicato come espressione del prodotto di un livello non raggiungibile dagli agenti tannici pariteticamente impiegati singolarmente.

I suddetti ed altri scopi e vantaggi dell'invenzione, quali risulteranno dal seguito della descrizione, vengono raggiunti con
15 l'uso di alluminosilicati in combinazione con agenti neutralizzanti e materiali concianti, per ottenere pelli esenti da cromo in concia e riconcia, come nella rivendicazione 1.

Forme di realizzazione preferite e varianti non banali della presente invenzione formano l'oggetto delle rivendicazioni
20 dipendenti.

La presente invenzione verrà meglio descritta qui di seguito da alcune forme preferite di realizzazione, fornite a titolo esemplificativo e non limitativo.

Negli ultimi anni, si è ricercata l'eliminazione del cromo
25 dal processo di concia, e in generale un ottenimento attraverso un processo economicamente sostenibile di pellame a basso impatto

ambientale e tossicologico per la natura e per l'uomo che ne
fruisce attraverso il contatto diretto. Tale impiego triplice
nella composizione dell'invenzione porta all'ottenimento di
pellame esente da cromo, di colore bianco, e con bassissimo carico
5 di sostanze potenzialmente dannose per la salute dell'uomo,
utilizzabile in funzione dell'agente tannico impiegato, e con
tannini sintetici, sali di alluminio (tipo triformiato), sali di
titanio, sali di zirconio, aldeidi e derivati, e tutti i tannini
naturali (tara, mimosa, castagno quebracho mirabolano, etc.).

10 La scelta del componente conciante porta a diversi risultati
tecnici, economici e tossicologici. Tali preparati possono essere
impiegati sia nel canonico processo di concia (tipo "wet white"),
sia nella successiva fase detta di riconcia e tintura, per una
miglior caratteristica del prodotto finito.

15 La concia al cromo porta ad una problematica di tipo
ambientale e tossicologico importante, dovendo recuperare cromo
nelle acque reflue, e avendo cromo trivalente nelle pelli prodotte
che può sempre ossidarsi a cromo esavalente, chiaramente tossico.

L'impiego di tannini e tannini sintetici è limitato
20 dall'efficacia tecnologica e dalla prerogativa dell'articolo
finito, che non è simile all'articolo cromo (cuoio vegetale o
vegetalizzato), oltre al costo più elevato e non sempre ad un
colore chiaro che mal si presta ad alcune tinture.

Le aldeidi in generale sono quasi sempre tossiche, ed il
25 pellame è un po' più piatto e tende ad ingiallire nel tempo.

Le fosfine o fosfonio, di impiego relativamente recente,

spesso non si fissa in maniera irreversibile e sono costose e con aspetti di tossicità.

Il titanio ha un costo elevato, così come lo zirconio.

5 L'alluminio porta a pelli bianchissime, ma il triformiato è costoso e non concia appieno, essendo quindi al limite dell'accettabilità del mercato.

La condizione principale per determinare il raggiungimento tecnologico di una condizione di stabilità del pellame o concia (legame intramolecolare) è la temperatura di raggrinzimento,
10 meglio espressa come Tg.

I sali di cromo raggiungono di norma 100 °C senza portare restringimento del pezzo di pelle testato, mentre quasi tutte le materie sopra elencate, compresa la composizione utilizzata nella presente invenzione, portano sempre a Tg inferiori:
15 commercialmente, temperature sopra a 75 °C sono accettate dal mercato.

L'impiego di alluminosilicati, meglio noti come zeoliti, naturali o sintetiche, in tutte le loro forme, non ha significato pratico conciante, sebbene sia descritto in altri brevetti (US-A-
20 4272242 e altri), ma con scopi tecnologici che differiscono dal presente.

La zeolite è invece molto conosciuta e impiegata nei detergenti in polvere, come sequestrante dello ione calcio quando è posta in acqua, dato che determina una riduzione della durezza
25 dell'acqua, permettendo quindi di sinergizzare la condizione del

detergente che viene impiegato. Tale condizione ha determinato quindi la classificazione delle zeoliti, oltre che per la loro caratteristica sterica, anche per la capacità sequestrante dello ione calcio.

5 Per l'uso che si intende descrivere con il presente documento, non è di fatto importante la natura della zeolite, ma il fatto che essa debba essere posta in soluzione, e quindi di fatto disciolta, per ottenere una serie di sotto-prodotti, quali sali di alluminio vari, silicati e acidi polisilicici in soluzione
10 attraverso l'uso di acidi neutralizzanti, quali acido ossalico, acido tartarico, meglio descritti nei claims ecc.

L'impiego concomitante in miscela di zeolite, neutralizzante e conciante, porta ad una sinergia non paragonabile all'impiego dei singoli componenti o comunque della sola sostanza tannica,
15 oppure dell'accoppiata zeolite/neutralizzante (la sola zeolite non porterebbe a nessun risultato in quanto insolubile, né tanto meno l'impiego del solo acido o di acido e tannino), con risultati di Tg (temperatura di raggrinzimento) tra i 40 e i 50 °C (non soddisfacenti). Invece, in accoppiata triplice, si ottengono
20 risultati che possono variare, in funzione delle percentuali, dei tempi e del conciante impiegato, tra 80 e 85 °C, come espressione del risultato conciante del prodotto.

Riepilogando, la presente invenzione riguarda l'uso di una composizione contenente alluminosilicati in combinazione con
25 agenti neutralizzanti e materiali concianti per ottenere pelli esenti da cromo in concia e riconcia, in cui gli alluminosilicati

sono zeoliti, gli agenti neutralizzanti sono acidi ed i materiali concianti, preferibilmente tannini sintetici, sono determinati dalla loro capacità di legarsi ad una fibra collagenica di una pelle e determinarne un effetto conciante.

5 Le zeoliti sono presenti in un campo percentuale variabile dal 5% al 33,3% del peso della composizione, gli acidi deboli sono presenti in un campo percentuale variabile dal 5% al 33,3% del peso della composizione ed i materiali concianti sono presenti nella composizione a completamento del peso totale (100%) della
10 composizione.

In particolare, i materiali concianti sono tannini sintetici, di derivazione aromatica solfonati, quali fenolo, cresolo, o naftalen solfonico, successivamente condensati, titanio e suoi sali, zirconio e suoi sali, aldeidi varie e loro simili, quali
15 gliossale, tannini naturali ed estratti tannici, quali tara, mimosa, quebracho, castagno, mirabolano, acido tannico, gallico e strutture pirocatechiniche e pirocatecoliche o assimilabili.

Inoltre, la composizione ha un peso variabile dal 3% al 40% in totale sul peso del pellame da trattare, ottenuto anche tramite
20 una pluralità di aggiunte nel tempo. Tale composizione è impiegata sul pellame in fase di riviera / calcinaio /concia al posto di sali basici di cromo, oppure è impiegata sul pellame in fase di riconcia / tintura / ingrasso al posto di sali basici di cromo.

Ancora in particolare, gli alluminosilicati di tipo zeoliti
25 sono naturali o sintetici, del tipo avente la capacità di legare il calcio secondo la formula generica da 20 a 200 mg CaO/gm di

sostanza anidra misurata secondo il metodo analitico standard di potenza legante del calcio, tipicamente utilizzate nel settore della detergenza.

Infine, gli acidi deboli sono sali organici o inorganici deboli, atti a determinare l'insorgenza di situazioni di formole tampone in concomitanza di impiego con zeoliti cristalline basiche, e discioglierne la struttura cristallina insolubile in acqua, tali acidi essendo ad esempio acido formico, acido acetico acido ossalico, acido citrico, acido tartarico, acido ascorbico o diacidi e multipli organici con catena dell'atomo di carbonio compresa tra 2 e 16, acidi lineari o acidi ramificati, acidi inorganici, quali acido fosforico, acido sulfammico o comunque loro sopramenzionate miscele, atte a disciogliere la struttura cristallina della zeolite in ambiente acquoso con una risultante finale di una soluzione che ha un pH compreso tra 2,5 e 9.

La presente invenzione verrà descritta qui di seguito tramite un esempio esplicativo e assolutamente non limitativo della sua portata.

Esempio

Come esempio di massima della formulazione della composizione, si prendano 33 parti della zeolite in polvere comunemente usata per detergere come inibitore di durezza, miscelata con 25 parti di acido ossalico e altre 25 parti di tannino sintetico per bianco (diossidifenil-sulfone). Tale miscela, posta in ambiente acquoso, si discioglie, formando un soluto stabile, con un pH di circa 5 - 5,5 a seconda della quantità dei componenti, ed è, tra le infinite

combinazioni, quella che meglio esprime il potenziale sinergico in applicazione pratica.

Quando la composizione inventiva è utilizzata nella fase di concia, prima o dopo la fase di PIKEL comunemente conosciuta, a
5 seconda se si vogliono ottenere situazioni più o meno marcate di gradiente osmotico correlate al pH di impiego, e in concentrazioni che possono variare dal 5% al 20% del peso del pellame in trippa (per ragioni pratiche ed economiche), si esplica un'azione di penetrazione del prodotto, sviluppandosi gradatamente la
10 dissoluzione della zeolite in soluzione, ed esplicandosi un'azione tampone utile anche alla miglior penetrazione e fissaggio del materiale conciante. In questo caso di impiego di tannino sintetico per bianco, si ottiene così un pellame semilavorato chiaro, privo di cromo, con prerogative pienamente accettabili per
15 le lavorazioni successive, sia di tipo meccanico sia di tipo chimico, come la riconcia, la tintura e il relativo ingrasso, e a condizioni economiche fortemente competitive rispetto a qualsiasi altro componente conciante, esclusi i sali di cromo.

La tecnica d'impiego, le tempistiche, i dosaggi e le pause
20 sono relazionabili alle comuni norme di lavorazione, e non sono dissimili dalle procedure comunemente usate per la lavorazione con l'impiego dei sali di cromo ; si consiglia comunque di acidificare in fase finale in maniera più incisiva, come consuetudine nelle conce a base di alluminio, ben descritte in letteratura.

25 I bagni di concia e riconcia, dopo una tempistica correlata ai dosaggi d'impiego del prodotto in oggetto, risultano ben esauriti,

le pelli non presentano rilascio di prodotto sotto torsione (cosiddetti sanguinamenti), e i bagni sono esauriti con un carico di materiale in soluzione molto ridotto, quindi ecologicamente poco impattante.

RIVENDICAZIONI

1. Uso di una composizione contenente alluminosilicati in combinazione con agenti neutralizzanti e materiali concianti per ottenere pelli esenti da cromo in concia e riconcia, in cui gli alluminosilicati sono zeoliti, gli agenti neutralizzanti sono acidi deboli ed i materiali concianti, preferibilmente tannini sintetici, sono determinati dalla loro capacità di legarsi ad una fibra collagenica di una pelle e determinarne un effetto conciante, gli zeoliti essendo presenti in un campo percentuale variabile dal 5% al 33,3% del peso della composizione, gli acidi deboli essendo presenti in un campo percentuale variabile dal 5% al 33,3% del peso della composizione ed i materiali concianti essendo presenti nella composizione a completamento del peso totale della composizione.
2. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui i materiali concianti sono tannini sintetici, di derivazione aromatica solfonati, quali fenol, cresol, naftalen solfonico, successivamente condensati, titanio e suoi sali, zirconio e suoi sali, aldeidi varie e loro simili, quali gliossale, tannini naturali ed estratti tannici, quali tara, mimosa, quebracho, castagno, mirabolano, acido tannico, gallico e strutture pirocatechiniche e pirocatecoliche o assimilabili.
3. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui la composizione ha un peso variabile dal 3% al 40% in totale sul peso del pellame da trattare, ottenuto anche tramite una pluralità di aggiunte nel tempo.

4. Uso secondo la rivendicazione 3 in cui la composizione e' impiegata sul pellame in fase di decalcinazione e in sostituzione del comune processo di Pikel ottenendo una pelle conciata senza cromo e senza l'impiego di sale e forti acidi inorganici, ad esempio pikel.
- 5
5. Uso secondo la rivendicazione 3, in cui la composizione è impiegata sul pellame in fase di riviera / calcinaio/ concia al posto di sali basici di cromo.
6. Uso secondo la rivendicazione 3, in cui la composizione è impiegata sul pellame in fase di riconcia / tintura / ingrasso al posto di sali basici di cromo, oppure al posto e in riduzione di tannini sintetici e loro derivati, oppure al posto e in riduzione di aldeidi e loro derivati, oppure al posto e in riduzione di sali di titanio e suoi derivati, oppure al posto e in riduzione di zirconio e suoi derivati.
- 10
- 15
7. Uso secondo la rivendicazione 3, in cui la composizione è impiegata sul pellame in fase di riconcia / tintura / ingrasso al posto e in riduzione di tannini naturali, quali mimosa, tara, castagno, quebracho.
- 20
8. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui gli alluminosilicati di tipo zeoliti sono naturali o sintetici, del tipo avente la capacità di legare il calcio secondo la formula generica da 20 a 200 mg CaO/gm di sostanza anidra misurata secondo il metodo analitico standard di potenza legante del calcio, tipicamente utilizzate nel settore della detergenza.
- 25
9. Uso secondo la rivendicazione 1, in cui gli acidi deboli sono

sali organici o inorganici deboli, atti a determinare l'insorgenza di situazioni di formole tampone in concomitanza di impiego con zeoliti cristalline basiche, e discioglierne la struttura cristallina insolubile in acqua, tali acidi essendo ad esempio acido formico, acido acetico, acido ossalico, acido citrico, acido tartarico, acido ascorbico o diacidi e multipli organici con catena dell'atomo di carbonio compresa tra 2 e 16, acidi lineari o acidi ramificati o acidi inorganici, quali, acido fosforico, acido sulfammico o comunque loro sopramenzionate miscele, atte a discioglierne la struttura cristallina della zeolite in ambiente acquoso con una risultante finale di una soluzione che ha un pH compreso tra 2,5 e 9.

CLAIMS

1. Use of a composition containing aluminosilicates in combination with neutralising agents and tanning materials to obtain chrome-free leather in tanning and retanning processes, wherein the aluminosilicates are zeolites, the neutralising agents are weak acids and the tanning materials, preferably synthetic tannins, are determined by their capability to be linked to a collagenic fibre of a leather and generate a tanning effect, the zeolites being present in a percentage range varying between 5% and 33% of the weight of the composition, the weak acids being present in a percentage range varying between 5% and 33% of the weight of the composition and the tanning materials being present in the composition as completion of the total weight of the composition.
2. Use according to claim 1, wherein the tanning materials are synthetic tannins, derived from aromatic sulphonated, like phenol, cresol, naphtalen, then condensed tannins, titanium and salts thereof, zirconium and salts thereof, various aldehydes and derivatives, like glioxale & gluteraldeyde, natural tannins and tannic extracts, like tara, mimosa, quebracho, chestnut, mirabolan, tannic acid, gallic acid and pyrocatechinic and pyrocatecolic or similar structures.
3. Use according to claim 1, wherein the composition has a weight ranging from 3% to 40% of the total weight of the leather to be treated, obtained also through a plurality of additions in time.
4. Use according to claim 3, wherein the composition is used on

the leather after delimiting in substitution of common pikel obtaining already a tanned condition without basic chrome salts & without the employ of common salt & strong acids, such as pikel conditions.

5. Use according to claim 3, wherein the composition is used on the leather after deliming & pikel, commonly tanning, in substitution of basic chrome salts.
6. Use according to claim 3, wherein the composition is used on the leather during retanning in substitution of basic chrome salts, or in reduction & substitution of employ of syntans and their derivatives, or in substitution of aldehydes and their derivatives, or in substitution of titanium and their tanning salts, or in substitution of zirconium and their tanning salts.
7. Use according to claim 3, wherein the composition is used on the leather during retanning in substitution of natural tannins such as mimosa, tara, chestnut or quebracho.
8. Use according to claim 1, wherein the aluminosilicates of the zeolite type are natural or synthetic, of the type having the capability of bounding calcium according to the generic formula from 20 to 200 mg CaO/gm of anhydrous substance measured according to the standard analytical method of calcium bounding power, typically used in the detergent area.
9. Use according to claim 1, wherein the weak acids are weak organic or inorganic acid or their salts, adapted to generate situations of buffer in water with the use with basic crystalline zeolites, and to dissolve in the water- its

insoluble crystalline structure, such acids being for example acetic acid, formic acid or diacids like oxalic acid, citric acid, tartaric acid, ascorbic acid and organic multiples with carbon atom chain included between 2 and 16, linear or branched acids or inorganic acids, phosphoric acid, sulphammic acid and all mixtures of the mentioned thereof, adapted to dissolve the crystalline structure of the zeolite in a water environment with a final result of a solution having a pH included between 2,5 and 9.