

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
31 de Diciembre de 2008 (31.12.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/000962 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C14C 3/32 (2006.01) *A23J 1/10* (2006.01)

Jaume [ES/ES]; Instituto Químico De Sarrià, Via Augusta, 390, E-08017 Barcelona (ES). **FERNÁNDEZ HERVÁS, Fernando** [BO/ES]; Instituto Químico De Sarrià, Via Augusta, 390, E-08017 Barcelona (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/070123

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
25 de Junio de 2008 (25.06.2008)

(25) Idioma de presentación: español

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200701770 25 de Junio de 2007 (25.06.2007) ES

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo US*): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÀ** [ES/ES]; Via Augusta, 390, E-08017 Barcelona (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **COT COSP, Jaime** [ES/ES]; Institut D'investigacions Químiques I Ambientals De Barcelona, C/ Jordi Girona, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **MARSAL MONGE, Agustín** [ES/ES]; Institut D'investigacions Químiques I Ambientals De Barcelona, C/ Jordi Girona, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **MANICH BOU, Albert** [ES/ES]; Institut D'investigacions Químiques I Ambientals De Barcelona, C/ Jordi Girona, 18-26, E-08034 Barcelona (ES). **CELMA SERRA, Pere** [ES/ES]; Instituto Químico De Sarrià, Via Augusta, 390, E-08017 Barcelona (ES). **COT GORES,**

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING OF CHROME AND BIOPRODUCTS FROM FUR WASTE, INSTALLATION FOR PERFORMING SAME AND PRODUCTS OBTAINED THEREFROM

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE CROMO Y BIOPRODUCTOS A PARTIR DE RESIDUOS PELETEROS, INSTALACIÓN PARA LLEVARLO A CABO Y LOS PRODUCTOS ASÍ OBTENIDOS

(57) Abstract: The invention describes a procedure for recycling of chrome and bioproducts from fur waste, based on the oxidation of chrome (III) to chrome (IV) using peroxides in an alkaline medium and an industrial installation for performing same. The chrome and bioproducts can be recycled, thereby solving an environmental contamination problem and adding value to waste products.

(57) Resumen: La invención describe un procedimiento de recuperación de cromo y de bioproductos a partir de un residuo peletero, basado en la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos en un medio alcalino y una instalación industrial para llevarlo a cabo. El cromo y los bioproductos pueden ser utilizados de nuevo, resolviendo un problema de contaminación medioambiental y valorizando productos de desecho.

WO 2009/000962 A1

PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE CROMO Y BIOPRODUCTOS A PARTIR DE RESIDUOS PELETEROS, INSTALACIÓN PARA LLEVARLO A CABO Y LOS PRODUCTOS ASÍ OBTENIDOS

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra en el área de eliminación y valorización de los desechos industriales de la industria peletera, y más concretamente en un método para el procesamiento de los residuos de colágeno cromados y su valorización.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

El procesamiento de los residuos de colágeno cromado en la industria peletera se producen en cada uno de las distintas etapas de producción, las cuales son:

15

- group I: chromed residuals - tanning and drying stage - state crust

- group II: chromed residuals + fatty matter - fatliquoring stage

- group III: chromed residuals + fatty matter + retanning agents -

20 retanning stage

- group IV: chromed residuals + fatty matter + retanning agents + dyestuff - dyeing stage

- group V: chromed residuals + fatty matter + retanning agents + dyestuff + acrylic and /or polyurethanes - finish stage

25

Los residuos del grupo V representan el mayor porcentaje del volumen total de residuos siendo además los más complejos. El grupo incluye los trozos cortados inutilizables de la industria manufacturera de los productos de piel como zapatos, ropa y tapicería.

Los residuos de colágeno cromados son aquellos que se encuentran estabilizados o ligados con sales de cromo tipo (III) las cuales bloquean cualquier posterior tratamiento para obtener colágeno utilizando

30

métodos convencionales. Existen otros métodos para el aprovechamiento de los mismos residuos cromados (recortes, rebajaduras, serrajes, etc.) procedentes de la industria del cuero, pero basados en tratamientos físicos y químicos diferentes. Una gran parte de este tipo de residuos se usan para la producción de aglomerados de cuero regenerado o productos reutilizables por la industria de curtidos:

1) mezcla de los residuos con latex u otros componentes adhesivos en la obtención de aglomerados para la marroquinería, manufactura de calzado, confección, etc.

2) hidrólisis ácidas o alcalinas drásticas (pH y T más extremos y tiempo más largo) de los residuos con obtención de hidrolizados de proteína de aplicación en abonos o fertilizantes.

3) eliminación parcial del Cr III mediante agentes acomplejantes o enmascarantes, tales como ácido oxálico, EDTA, etc.

4) tratamiento enzimático drástico con alcalasa u otros.

En la literatura existen varias descripciones de procesos basados en hidrólisis alcalina suave con magnesio y/o óxidos de calcio proporcionando un precipitado verde oscuro de cromo (III) fuertemente enmascarado por aminoácidos y/o péptido de pequeño tamaño. Este precipitado puede ser rediseñado con ácidos y neutralizado para ser reutilizado en la fase de curtido. Sin embargo, la superficie en el sentido de la fibra del cuero mantiene manchas oscuras, impidiendo su uso en la fabricación de artículos de colores claros. La fase líquida está compuesta de una mezcla de aminoácidos y/o péptidos de pequeño tamaño con pequeñas cantidades de cromo (III), aunque el uso de altos niveles de hidrólisis limita su uso posterior. Por ello, sigue siendo necesario nuevos procedimientos que mejoren los rendimientos del aislamiento del cromo así como la valorización de estas enormes cantidades de residuos.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Descripción Breve

Un aspecto de la invención lo constituye un procedimiento de recuperación de cromo y de bioproductos a partir de un residuo peletero, en adelante procedimiento de la invención, caracterizado porque se basa en la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos en un medio alcalino y porque comprende las siguientes etapas:

i) una etapa de decromado, consistente inicialmente en proceso de oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos, generalmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂), en un medio alcalino obtenido, por ejemplo con hidróxido sódico o carbonato sódico, a temperatura ambiente, de acuerdo a la siguiente reacción:



15

iii) una etapa de escurrimiento, preferentemente mediante una centrífuga hidroextractiva (Figura 10, S-130) que produce un filtrado con el cromo (VI) y una fase sólida con las fibras de colágeno decromadas,

iv) almacenaje del filtrado con el cromo (VI) con agitación al que se somete a etapa de reducción a cromo (III), con H₂O₂ en medio ácido, ajustándose posteriormente su pH para posteriores mezclas con soluciones con cromo (III), preferentemente con agentes reductores como por ejemplo, los pertenecientes al siguiente grupo: peróxido de hidrógeno, disulfito sódico y glucosa, y

v) una etapa de purificación o aislamiento del colágeno en la que los residuos de colágeno decromados tratados sufren un segundo proceso de hidrólisis topoquímica altamente controlada.

25

Otro aspecto de la invención lo constituye una instalación necesaria para llevar a cabo el procedimiento de la invención que comprende los distintos elementos para ejecutar las etapas mencionadas anteriormente: una máquina para el tratamiento de fibras, una centrífuga hidroextractiva, dos reactores (decromación y otro para obtener los biopolímeros), un tanque para almacenaje y reducción del cromo (VI), un atomizador (opcional), un equipo para calentar la solución concentrada de biopolímeros y un sistema de transporte (ver Figura 10).

Otro aspecto de la invención lo constituye el cromo (III) así como los biopolímeros o colágeno obtenidos por el procedimiento de la invención.

Descripción Detallada

El proceso de la presente invención se basa en la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos, generalmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂), en un medio alcalino. Gracias al siguiente proceso, las fibras de colágeno cromadas se extraen en un estadio temprano de la fase de curtido, antes de hacer nada o de introducirlo en la primera etapa líquida, no estabilizada o ligada (1), (2), (3), (4), (5), (6).

Las ventajas del procedimiento de la presente invención son la eliminación total del cromo III (100%) mediante su oxidación con H₂O₂ en medio alcalino a cromo VI, a temperatura ambiente, en menos de 1 hora, sin alteración de las propiedades físico-mecánicas originales de la fibra, con rendimiento del 97% (de recuperación de residuo colagénico sólido). Dicho residuo sin cromo se somete a una hidrólisis suave para obtener biopolímeros de aplicación en la propia industria de curtidos. Este procedimiento es, además, un procedimiento más corto que los existentes (2, 3 y 4).

Posteriormente, el cromo VI obtenido se reduce a cromo III con H₂O₂ en medio ácido y, una vez ajustada su alcalinidad, se aumenta su concentración con la adición de cromo III comercial y queda listo para su reutilización en la propia industria en la etapa de curtición.

El exceso de peróxido es eliminado completamente a partir del cromo (VI), siendo acidificado al anión dicromato. Entonces, el dicromato es unido fuertemente a una columna de resina de intercambio de iones. Una vez que la resina está completamente saturada, el cromo se reduce a la forma (III) usando un medio ácido en presencia del mismo peróxido. Como el cromo tiene la misma carga positiva que la de la matriz de la resina éste puede ser fácilmente recogido, obteniéndose así una solución con una alta concentración. Con este método, el grado de enmascaramiento del residuo complejo original de colágeno con cromo (III) es residual al haberse perdido la capacidad acomplejante en la oxidación de cromo (VI), liberándose todos los ligandos. Al contrario de los otros métodos conocidos, las pieles curtidas con el cromo (III) recuperado por el presente método proporciona una piel extremadamente suave, de grano claro utilizable en un completo rango de artículos de cualquier color. Este procedimiento además puede ser utilizado en otros campos como la galvanotecnia, grabados, el estampamiento textil y papelería.

Hay que enfatizar que durante el proceso se genera in situ una cierta cantidad de peroxocromatos, que son muy activos y que presentan una alta capacidad de oxidación y aceleran la pre-hidrólisis (maceración de las fibras en la etapa de obtención de la gelatina). Estos compuestos contienen grupos *2,5-peroxo* por cada átomo de cromo, los cuales se encuentran ligados fuertemente a los grupos iónicos de la estructura del colágeno. La presencia de estos peroxocromatos durante el segundo proceso de hidrólisis, llevado a cabo a 60°C-70°C, acelera la cinética de la reacción, favoreciendo la producción del bioproducto, "gelatina", con excelentes características y en un tiempo mínimo. En dos horas se obtiene un rendimiento del 98% o mayor.

Los residuos de colágeno cromados tratados sufren un segundo proceso de hidrólisis topoquímica altamente controlada. El método de control depende del grado de interacción de las siguientes variables:

- maceradores - alcalinos, ácidos, liotrópicos.

- activadores - peróxidos – peróxido de hidrógeno, percarbonato sódico, perborato sódico, etc.

Por otro lado, el biopolímero obtenido puede utilizarse en la industria de curtidos como: 1) recurtiente proteínico; 2) película (film) biodegradable en la etapa de acabado; 3) agente desescalante y 4) agente basificante. Finalmente, el biopolímero también puede ser usado en Fotografía, Cosmética, Farmacología, Veterinaria, Medicina y otros sectores, en la producción de nuevos biocompuestos y materiales de alto valor añadido, en cuyo caso es necesario purificarlo mediante técnicas de ultrafiltration para eliminar los retos de los residuos de cromo, aminoácidos y péptidos de pequeño tamaño, y además para eliminar sales, incrementando así la calidad del producto final.

En esta invención, se ha diseñado una planta piloto para llevar a cabo todos los tipos de residuos; capaz de procesar cantidades en un rango de 25-50 kg (Figura 10). Esta planta comprende los siguientes equipos: máquina para el tratamiento de fibras, una centrifuga hidroextractiva, dos reactores (decromación y otro para obtener los biopolímeros), un tanque para almacenaje y reducción del cromo (VI), un atomizador (opcional), un equipo para calentar la solución concentrada de biopolímeros, camión de transporte (Figura 10).

Con este procedimiento pueden ser obtenidas bastantes cantidades de bioproductos, de baja a media calidad, para su uso posterior, por ejemplo, en las siguientes industrias:

Pielcolor SA: as partial and / or total substitution of casein in glossy finish.

Tabercolor SA : as partial and / or total substitution of casein for the production of inks and printing of decorating paper for furniture

Virmit S.A.: as binder for the process of engraving and textile printing

Incusa as *pretanning, retanning resin*; as a filling agent and as an intensifier for dyeing.

En esta última aplicación, el bioproducto es copolimerizado con monómeros acrílicos o de poliuretanos (14), (15), (16), (17).

5 Finalmente, una ventaja del procedimiento es de orden ambiental y económica, al resolver la necesidad que impone la normativa de eliminación de los residuos de forma que se prevenga la contaminación del medio ambiente por el cromo III, susceptible de pasar de forma natural a cromo VI, altamente tóxico. Esto supone actualmente unos costes
10 elevados para los curtidores.

Por lo tanto, un aspecto de la invención lo constituye un procedimiento de recuperación de cromo y de bioproductos a partir de un residuo peletero, en adelante procedimiento de la invención, caracterizado porque se basa en la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando
15 peróxidos en un medio alcalino y porque comprende las siguientes etapas:

i) una etapa de decromado, consistente inicialmente en proceso de oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos, generalmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂), en un medio alcalino obtenido, por ejemplo con hidróxido sódico o carbonato sódico, a temperatura ambiente, de
20 acuerdo a la siguiente reacción:



25 iii) una etapa de escurrimiento, preferentemente mediante una centrifuga hidroextractiva (Figura 10, S-130) que produce un filtrado con el cromo (VI) y una fase sólida con las fibras de colágeno decromadas,

iv) almacenaje del filtrado con el cromo (VI) con agitación al que se somete a etapa de reducción a cromo (III), con H₂O₂ en medio ácido,
30 ajustándose posteriormente su pH para posteriores mezclas con

soluciones con cromo (III), preferentemente con agentes reductores como por ejemplo, los pertenecientes al siguiente grupo: peróxido de hidrógeno, disulfito sódico y glucosa, y

5 v) una etapa de purificación o aislamiento del colágeno en la que los residuos de colágeno decromados tratados sufren un segundo proceso de hidrólisis topoquímica altamente controlada.

Otro aspecto de la invención lo constituye una instalación necesaria para llevar a cabo el procedimiento de la invención que comprende los distintos elementos para ejecutar las etapas mencionadas anteriormente:

10 una máquina para el tratamiento de fibras, una centrífuga hidroextractiva, dos reactores (decromación y otro para obtener los biopolímeros), un tanque para almacenaje y reducción del cromo (VI), un atomizador (opcional), un equipo para calentar la solución concentrada de biopolímeros y un sistema de transporte (ver Figura 10).

15

Otro aspecto de la invención lo constituye el cromo (III) así como los biopolímeros o colágeno obtenidos por el procedimiento de la invención.

Otro aspecto de la invención lo constituye el uso del cromo (III)

20 obtenido por el procedimiento de la invención en nuevos procesos industriales donde se requiera su presencia como por ejemplo, en la industria de la piel.

25

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Efectos del formaldehído, carbonato sódico, peróxido de hidrógeno y tiempo sobre el contenido de cromo residual en ppm.

Figura 2.- Interacción: Peróxido de hidrógeno x formaldehído.

30 **Figura 3.-** Evolución del cromo residual en función de la concentración de peróxido de hidrógeno y formaldehído a 2% de Na₂CO₃ y 69 minutos de

tratamiento que corresponden a las condiciones de mínimo Cromo residual.

Figura 4.- Efecto de la concentración de formaldehído, carbonato sódico y peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento

5 **Figura 5.-** Interacción formaldehído x peróxido de hidrógeno y carbonato sódico x peróxido de hidrógeno.

Figura 6.- Efecto de la interacción formaldehído x peróxido de hidrógeno sobre el rendimiento a las mejores condiciones de carbonato sódico.

10 **Figura 7.-** Efecto de la interacción carbonato sódico x peróxido de hidrógeno al nivel óptimo de formaldehído sobre el rendimiento

Figura 8.- Evolución de la deseabilidad en función de la concentración de formaldehído y peróxido de hidrógeno.

Figura 9.- Evolución de la deseabilidad en función de la concentración de carbonato sódico y el peróxido de hidrógeno.

15 **Figura 10.- Esquema de la planta de transformación. J-110**, recipiente para desfibrar; **R-120**, reactor de oxidación; **S-130**, centrifuga hidroextractiva; **R-140**, reactor para el aislamiento del biopolímero de colágeno; **T-150**; equipo calentador; **D-160**; spray secador.

20 **EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION**

Ejemplo 1.- Procedimiento de purificación de cromo y electos de valor de residuos de tenerías

1.1.- Etapas básicas del procedimiento de la invención (Figura 10)

i) Molienda de los residuos cromados de tenerías

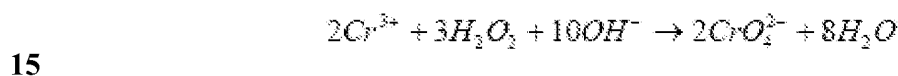
25 Moler los residuos colagénicos cromados (III) en un recipiente para desfibrar de diámetro 1 a 5 mm; proporcionado así un material más homogéneo con una mayor superficie y por tanto ahorrando productos químicos y reduciendo el tiempo de reacción (Figura, J-110).

ii) Proceso de decromado (eliminación de cromo)

30 Un reactor de oxidación con agitación se construyó con acero inoxidable y/o una modificación de un bidón convencional de tenería - libre

de madera - con un conveniente filtro tipo malla (1 a 5 mm de diámetro). El tonel de tenería seleccionado debe ser colocado al menos dos metros en alto para facilitar la conducción del baño oxidativo a un tanque de almacenaje. El propio tonel de tenería puede servir como reactor para
 5 obtener distintos tipos de biopolímeros, teniendo en cuenta que la temperatura interior del tanque puede alcanzar los 80°C. Sin embargo, se recomienda especialmente la primera opción. (Figura 10, R-120).

La oxidación tiene lugar en un medio alcalino; por lo tanto, un pH de 12 debería ser alcanzado utilizando carbonato sódico o hidróxido sódico y
 10 la oxidación se lleva a cabo con peróxido de hidrógeno que permite una cinética de reacción mayor y que además no genera ningún residuo. Esta reacción forma únicamente agua como se presenta en la siguiente reacción. (1), (2)



La probabilidad de un proceso espontáneo de oxidación del Cromo III en Cromo VI es real como se puede observar por las energías de Gibbs de ambas reacciones.

20

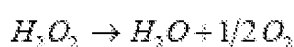
Component	Gibbs Energies of Formation ΔG_f° kJmol ⁻¹
Cr ₂ O ₃	-1053
OH ⁻	-157.28
O ₂	0
CrO ₄ ²⁻	-727.85
H ₂ O	-228.61
Cr ₂ O ₇ ²⁻	-1301.2
H ⁺	0

La energía Gibbs de ambas reacciones se presenta a continuación:

$$\Delta G_f^o = -4 \times 727.85 - 4 \times 228.61 - (-2 \times 1053 - 8 \times 157.28) = -461.6 \text{ kJ/mol}$$

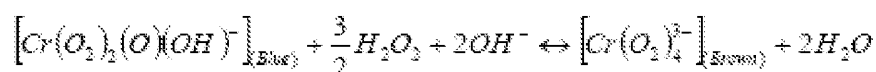
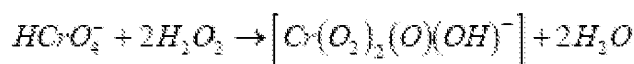
El valor negativo de la ecuación termodinámica indica la posibilidad de una oxidación espontánea en un amplio rango de pHs.

El componente que actúa como agente oxidativo es el oxígeno que proviene de la descomposición del peróxido de hidrógeno:



10

Durante esta fase se puede observar un precipitado marrón, que es identificado como peroxochromato de duro aislamiento. Las reacciones se presentan en las siguientes ecuaciones. (1) (2)



15

El complejo azul se presenta con un medio neutro y un complejo marrón con medio alcalino. Este medio alcalino es favorecido por el exceso de peróxido de hidrógeno y por el nivel básico de la muestra. Al mismo tiempo, esta reacción se ve influenciada por la difusión de oxígeno en el medio de reacción.

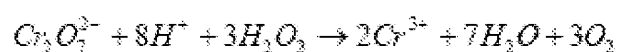
iii) operación de escurrimiento

Para esta fase se recomienda instalar una centrífuga hidroextractiva (Figura 1, S-130) que sustituye el clásico tonel de tenería. Esta operación produce por un lado un filtrado (líquido efluente) y, por otro lado, las fibras de colágeno decromadas (fase sólida). El filtrado que contiene el cromo (VI) se almacena en un tanque de acero inoxidable con agitación para la

25

posterior etapa de reducción a cromo (III), y es ajusta a su correspondiente alcalinidad (33° Sch); así, esta solución básica de cromo (III) puede ser mezclada con otras sales en polvo de cromo (III) en concentraciones correctas para posteriores operaciones o usos en tenerías. Los principales
5 agentes reductores que se pueden utilizar son los siguientes:

iii.a.) Reducción con peroxide de hidrógeno



$$\Delta G_f^{\circ} = -2 \times 1301.2 - (-2 \times 1053 - 2 \times 228.61) = -39.18 \text{ kJ/mol}$$

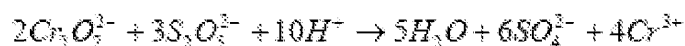
10

en medio ácido.

iii.b.) Reducción con disulfito sódico

15 El método para obtener el cromo "liquor" con disulfito es muy similar al que se usa con sulfito. En este caso, el disulfito reacciona con el ácido formando sulfito que actúa como un reductor y proporciona grandes cantidades de sulfatos. La siguiente ecuación presenta la reacción global que gobierna el proceso.

20

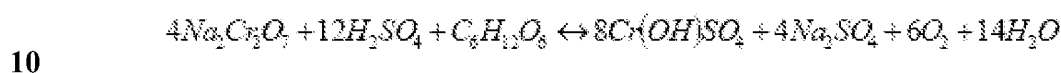


Esta reducción genera una importante cantidad de sales neutras y complejas. La experiencia muestra que la reacción podría ser
25 desarrollada en frío y además sin ácido sulfúrico.

iii.c.) Reducción con glucosa

Este es uno de los métodos de reducción más ampliamente utilizados para emplear en un proceso de recuperación de cromo.

En esta reacción, la glucosa no es completamente oxidada a dióxido de carbono, pero se forman algunos compuestos intermedios, generalmente ácidos orgánicos que juegan un papel interesante debido a su influencia para disminuir la alcalinidad y ocultar el efecto del cromo. La siguiente ecuación presenta la reacción cuando la glucosa sufre una completa oxidación.



El efecto de enmascaramiento se incrementa con el incremento de glucosa favoreciendo la formación de ácidos orgánicos. Por el contrario, la temperatura de reducción produce un efecto en el pH básico deseado.

Un problema que surge cuando se usa este método es la duda si es mejor añadir glucosa a la mezcla de glucosa-dicromato o añadir ácido a la mezcla glucosa-dicromato. Alternativamente, las fibras colagénicas decromadas son empujados por una bomba convencional hasta la siguiente etapa.

iv) aislamiento del biopolímero de colágeno

En esta etapa se usa un reactor de acero inoxidable protegido con agitación diseñado para productos viscosos con objeto de obtener diferentes tipos de biopolímeros (Figura 10, R-140).

Los residuos de colágeno decromados tratados sufren un segundo proceso de hidrólisis topoquímica altamente controlada. Este método de control del grado de interacción de las siguientes variables:

- maceradores - alcalinos, ácidos, liotrópicos.
- activadores - peróxidos – peróxido de hidrógeno, percarbonato sódico, perborato sódico, etc.

v) Almacenaje

Estos biopolímeros pueden ser comercializados en dos formas; en primer lugar, como una solución al 30% la cual puede ser almacenada en un tanque de acero inoxidable cubierto; sin embargo, deben extremarse las precauciones cuando la temperatura desciende por debajo de los 14°C, por lo que es necesario calentar alrededor de los 40°C con un equipamiento especial. De esta manera, se convierte en un líquido viscoso manejable para cuando se necesite. (Figura 10, T-150); o en un polvo sólido utilizando un spray secador (Figura 10, D-160).

Hay que recordar que según la estricta normativa medioambiental europea, está totalmente prohibido eliminar este tipo de residuos de cromo (III) mediante vertederos o similares. Con este procedimiento y tal como se muestra posteriormente el cromo (III) se recupera totalmente y se reutiliza en la industria de curtidos y además, con un segundo tratamiento; el residuo de colágeno decromado puede obtenerse con un rendimiento del 98%-99% de biopolímeros. De esta manera, se eliminan completamente ingentes cantidades de cromo (III) de la industria curtidora que por el momento se almacena de forma abierta en estas industrias, y se produce además un importante beneficio económico.

Este procedimiento puede ajustarse para tratar otros tipos de residuos de cromo III de curtidurías, producidos durante distintas etapas del proceso de curtido; como son: cromo del proceso completo de curtido, fatliquoring, retanning, teñido, acabado y, además residuos del proceso de doble cara, proceso de separación del pelo y la lana con una máquina de filtración adecuada.

1.2.- Resultados de los procedimientos llevados a cabo

Se ha analizado la evolución del **Cr residual y del rendimiento** en los 27 experimentos desarrollados con arreglo al **diseño experimental de**

Box y Behnken para cuatro factores cuyos límites de variación y unidades también se indican:

Factores	Nivel bajo	Nivel alto	Unidades
HCHO	0.0	2.0	% s/fibra
Na ₂ CO ₃	2.0	8.0	% s/baño
H ₂ O ₂ 110vol	2.0	10.0	% s/baño
tiempo	30.0	90.0	minutos

5

Las condiciones experimentales y los resultados obtenidos en los 27 experimentos se indican a continuación:

Num	HCHO (%s/f)	Na ₂ CO ₃ (%s/b)	H ₂ O ₂ 110vol (%s/baño)	Tiempo (min)	Cr res (ppm)	Rendim (%)
1	1.0	5.0	6.0	60.0	986.0	95.76
2	0.0	2.0	6.0	60.0	932.0	63.89
3	2.0	2.0	6.0	60.0	850.0	86.03
4	0.0	8.0	6.0	60.0	1010.0	87.9
5	2.0	8.0	6.0	60.0	1266.0	95.32
6	1.0	5.0	2.0	30.0	2441.0	96.42
7	1.0	5.0	10.0	30.0	920.0	8.76
8	1.0	5.0	2.0	90.0	2165.0	6.32
9	1.0	5.0	10.0	90.0	532.0	86.8
10	0.0	5.0	6.0	30.0	995.0	69.32
11	2.0	5.0	6.0	30.0	1134.0	100.0
12	0.0	5.0	6.0	90.0	800.0	79.22
13	2.0	5.0	6.0	90.0	1036.0	96.84
14	1.0	5.0	6.0	60.0	1347.0	88.02

20

25

30

	15	1.0	2.0	2.0	60.0	2478.0	97.55
	16	1.0	8.0	2.0	60.0	2846.0	95.69
	17	1.0	2.0	10.0	60.0	716.0	77.17
	18	1.0	8.0	10.0	60.0	788.0	99.74
5	19	0.0	5.0	2.0	60.0	2280.0	96.43
	20	2.0	5.0	2.0	60.0	2685.0	87.11
	21	0.0	5.0	10.0	60.0	945.0	47.44
	22	2.0	5.0	10.0	60.0	787.0	82.07
	23	1.0	2.0	6.0	30.0	1071.0	81.5
10	24	1.0	8.0	6.0	30.0	1170.0	93.64
	25	1.0	2.0	6.0	90.0	915.0	75.45
	26	1.0	8.0	6.0	90.0	1191.0	90.31
	27	1.0	5.0	6.0	60.0	1160.0	88.82

15 Cromo residual:

Se ha efectuado el análisis de la variancia para valorar la significación de los efectos en la evolución del cromo residual. Todos aquellos efectos e interacciones significativas que no alcanzaban un nivel mínimo de significación del 10% se han eliminado, resultando la siguiente

20 tabla de análisis de la variancia:

Análisis de la variancia para el Cromo residual

	Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
25	A:HCHO	52801.3	1	52801.3	3.07	0.0959
	B:Na ₂ CO ₃	142790.0	1	142790.0	8.30	0.0096
	C:H ₂ O ₂ 110vol	8.6819E6	1	8.6819E6	504.75	0.0000
	D:temps	99372.0	1	99372.0	5.78	0.0266
	AC	79242.3	1	79242.3	4.61	0.0450
30	CC	1.97188E6	1	1.97188E6	114.64	0.0000
	DD	59662.8	1	59662.8	3.47	0.0781

Total error 326810.0 19 17200.5

Total (corr.) 1.1642E7 26

5 R-squared = 97.1928 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96.1586 percent

Standard Error of Est. = 131.151

Se observa que todos los efectos son altamente significativos, en particular la concentración de peróxido de hidrógeno, tanto en su efecto lineal como cuadrático que presentan un nivel de significación del 0% (es decir, que la probabilidad de que su influencia fuera debida al azar es del 0%). Le sigue en importancia la concentración de Na₂CO₃ en su componente lineal con una significación del 0.96%, el tiempo con un nivel de significación en sus componentes lineal y cuadrática del 2.7 y 7.8% respectivamente y, por último el efecto del formaldehído con un nivel de significación de su componente lineal muy cercana al 10%, si bien presenta una interacción con la concentración de agua oxigenada significativa al 4.5%. La influencia de los factores sobre el cromo residual se presentan en la Figura 1:

Como se observa existe una interacción significativa formaldehído x agua oxigenada cuyo efecto se representa en la Figura 2. Se observa que si bien para concentraciones altas de formaldehído a bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno, el cromo residual resultando es más elevado que sin formaldehído. En cambio para concentraciones elevadas de agua oxigenada la presencia de formaldehído favorece la eliminación de cromo.

La presencia de Cr residual en función de las variables significativas, responde a la siguiente ecuación:

30

$$\text{Cr residual} = 2970.34 + 277.458 \cdot \text{HCHO} + 36.3611 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 - 593.763 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 9.84028 \cdot t - 35.1875 \cdot \text{HCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 34.6921 \cdot \text{H}_2\text{O}_2^2 - 0.10728 \cdot t^2$$

Esta ecuación explica las variaciones cuadráticas del Cr residual observadas en un 97%.

Una representación gráfica de la evolución del Cr residual en función de la concentración de peróxido de hidrógeno y formaldehído a las condiciones a las que se obtienen valores mínimos de esta variable para los otros dos factores (2% de Na₂CO₃ y 69 minutos de tratamiento, se representa en la gráfica siguiente (Figura 3).

Rendimiento:

Se ha aplicado la misma metodología para examinar la evolución del rendimiento en función de los cuatro factores. Después de eliminar del modelo los efectos e interacciones no significativas, ha resultado el siguiente cuadro de análisis de la variancia:

Analysis of Variance for Rendimiento.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:HCHO	887.004	1	887.004	23.16	0.0001
B:Na ₂ CO ₃	546.885	1	546.885	14.28	0.0012
C:H ₂ O ₂ 110vol	638.604	1	638.604	16.68	0.0006
AA	374.917	1	374.917	9.79	0.0053
AC	482.901	1	482.901	12.61	0.0020
BC	149.206	1	149.206	3.90	0.0624
Total error	765.868	20	38.2934		

Total (corr.) 3845.39 26

R-squared = 80.0834 percent R-squared (adjusted for d.f.) = 74.1085 percent Standard Error of Est. = 6.18817

Se observa que tanto el formaldehído como el peróxido de hidrógeno y el carbonato sódico tienen efectos muy significativos sobre el

rendimiento de manera que al aumentar las concentraciones de los componentes el rendimiento es mayor. En el caso del formaldehído se observa una concentración óptima. Cabe señalarse la presencia de dos interacciones (formaldehído x peróxido de hidrógeno y carbonato sódico con peróxido de hidrógeno). La primera parece que a concentraciones altas de peróxido de hidrógeno, el efecto del formaldehído es beneficioso para el rendimiento, efecto que no se observa a concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno. En el caso del carbonato, para concentraciones bajas de peróxido de hidrógeno no afecta al rendimiento, mientras que a concentraciones elevadas de peróxido de hidrógeno, la presencia de carbonato favorece el rendimiento. Los efectos principales e interacciones se representan gráficamente en las figuras 4 y 5 respectivamente.

La ecuación que representa la evolución del rendimiento en función de los factores significativos es la siguiente:

15

$$\text{Rendimiento} = 105.474 + 7.11458 \cdot \text{HCHO} - 0.803472 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 - 7.11542 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 - 7.49917 \cdot \text{HCHO}^2 + 2.74688 \cdot \text{HCHO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + 0.508958 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$$

Esta ecuación explica el 80.1% de las variaciones del rendimiento en función de los tres factores considerados. Cabe señalarse que el efecto del tiempo no ha resultado significativo en relación con el rendimiento.

La representación de las dos interacciones significativas a las condiciones de óptimo rendimiento para las demás variables se representan en las Figuras 6 y 7.

Para obtener las condiciones experimentales donde se obtengan simultáneamente el menor contenido de cromo y el máximo rendimiento, se ha utilizado la función de **deseabilidad** (Derringer, G., y R. Suich (1980) "Simultaneous Optimization of Several Response Variables", Journal of Quality Technology, 12, 214-219) de manera que cada respuesta se transforma en un valor individual de **deseabilidad** que varía entre 0 y 1 según esté más alejada o más cercana a las condiciones óptimas. La

función combinada de ambas respuesta de **deseabilidad** se obtiene haciendo la media geométrica de las deseabilidades individuales de cada respuesta. Así cuanto más cercana esté a uno la **deseabilidad global** más nos encontramos en una zona donde se obtendrán los óptimos de cada respuesta individual. A continuación se indican los valores óptimos donde se combina el valor mínimo de cromo residual y el máximo rendimiento:

Optimum value = 0.984885

10

Factor	Low	High	Optimum
HCHO	0.0	2.0	1.9186
Na ₂ CO ₃	2.0	8.0	6.35666
15 H ₂ O ₂ 110vol	2.0	10.0	9.77375
tiempo	30.0	90.0	90.0

Response	Optimum
----------	---------

20

Cr res	601.343
Rendim	99.9981

Se presenta la evolución del parámetro **deseabilidad** en función de las variables formaldehído y agua oxigenada para los niveles óptimos de los otros dos factores (Figura 8) y de las variables carbonato sódico y peróxido de hidrógeno (Figura 9) para los niveles óptimos de formaldehído y tiempo. Se observa que la zona de óptimo se obtiene para una concentración de formaldehído alrededor del 1.92 % s/b, una concentración de carbonato sódico del 6.36 % s/b, una concentración de peróxido de hidrógeno 110 vol de 9.77% s/b y tiempo elevado (90 minutos).

30

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de recuperación de cromo y de bioproductos a partir de un residuo peletero caracterizado porque se basa en la oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos en un medio alcalino y porque
5 comprende las siguientes etapas:

i) una etapa de decromado, consistente inicialmente en proceso de oxidación del cromo (III) a cromo (VI) usando peróxidos, generalmente peróxido de hidrógeno (H₂O₂), en un medio alcalino obtenido, por ejemplo
10 con hidróxido sódico o carbonato sódico, a temperatura ambiente, de acuerdo a la siguiente reacción:



15

iii) una etapa de escurrimiento, preferentemente mediante una centrífuga hidroextractiva (Figura 10, S-130) que produce un filtrado con el cromo (VI) y una fase sólida con las fibras de colágeno decromadas,

iv) almacenaje del filtrado con el cromo (VI) con agitación al que se
20 somete a etapa de reducción a cromo (III), con H₂O₂ en medio ácido, ajustándose posteriormente su pH para posteriores mezclas con soluciones con cromo (III), preferentemente con agentes reductores como por ejemplo, los pertenecientes al siguiente grupo: peróxido de hidrógeno, disulfito sódico y glucosa, y

v) una etapa de purificación o aislamiento del colágeno en la que los
25 residuos de colágeno decromados tratados sufren un segundo proceso de hidrólisis topoquímica altamente controlada.

2.- Instalación necesaria para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 1 caracterizada porque comprende una máquina para el
30 tratamiento de fibras, una centrífuga hidroextractiva, dos reactores

(decromación y otro para obtener los biopolímeros), un tanque para almacenaje y reducción del cromo (VI), un atomizador (opcional), un equipo para calentar la solución concentrada de biopolímeros y un sistema de transporte (Figura 10).

5 3.- Cromo (III) y biopolímeros o colágeno caracterizados porque se obtienen según el procedimiento 1.

4.- Uso del cromo (III) obtenido según la reivindicación 1 en nuevos procesos industriales donde se requiera su presencia como por ejemplo, en la industria de la piel.

10

15

20

25

30

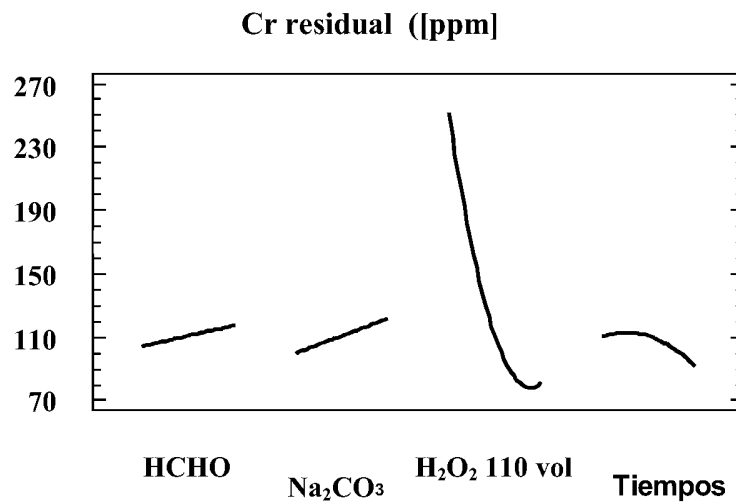


FIG. 1

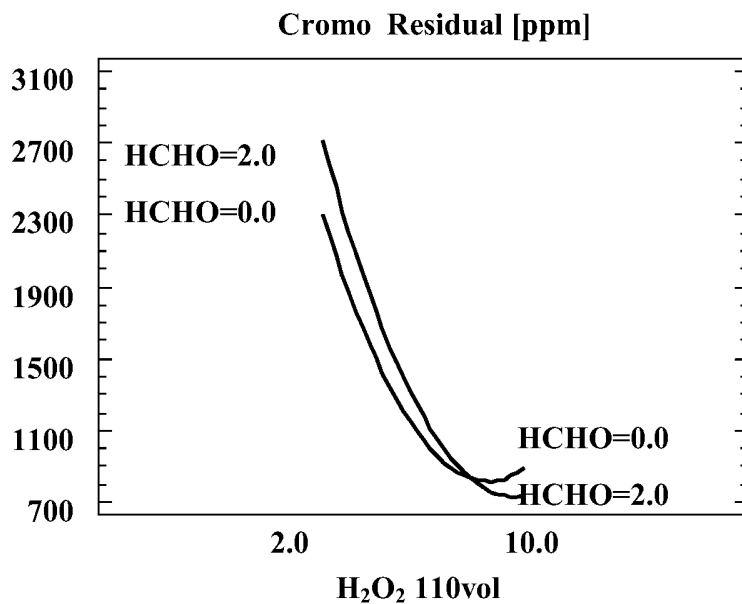


FIG. 2

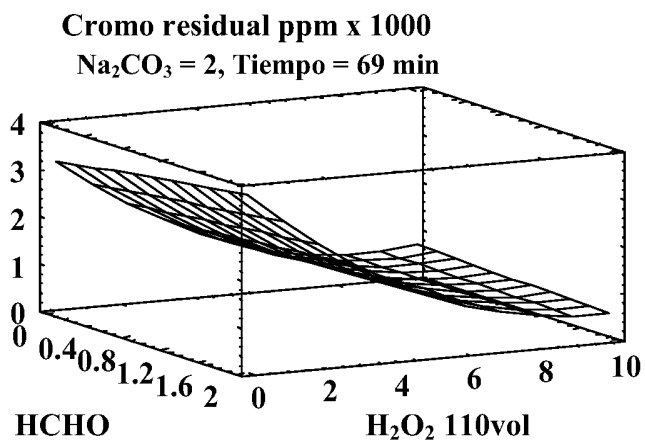


FIG. 3

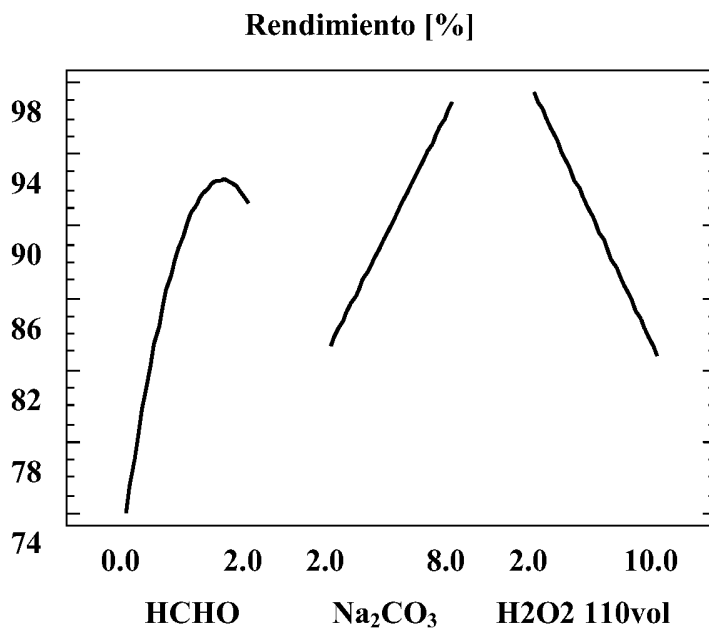


FIG. 4

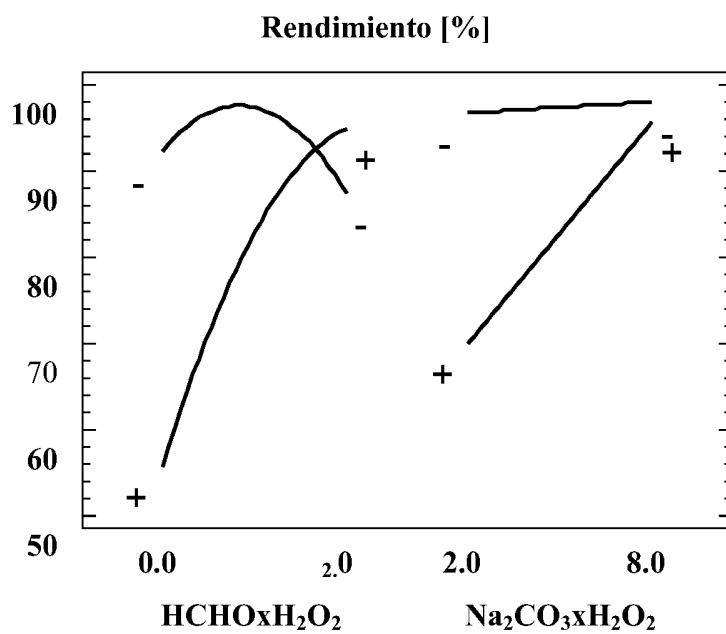


FIG. 5

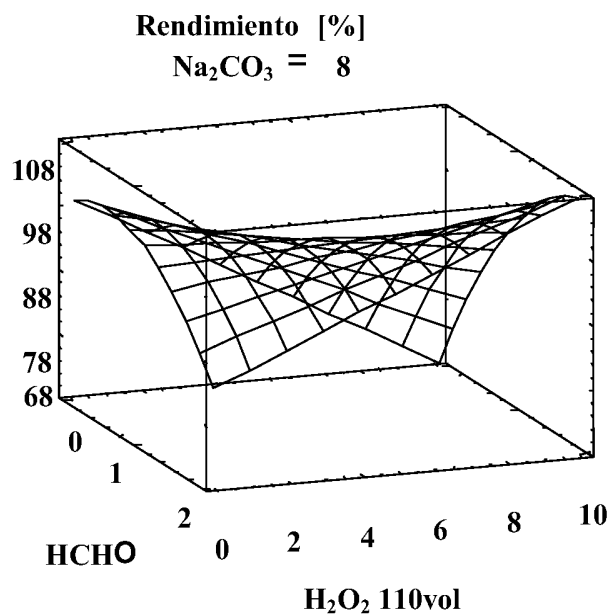


FIG. 6

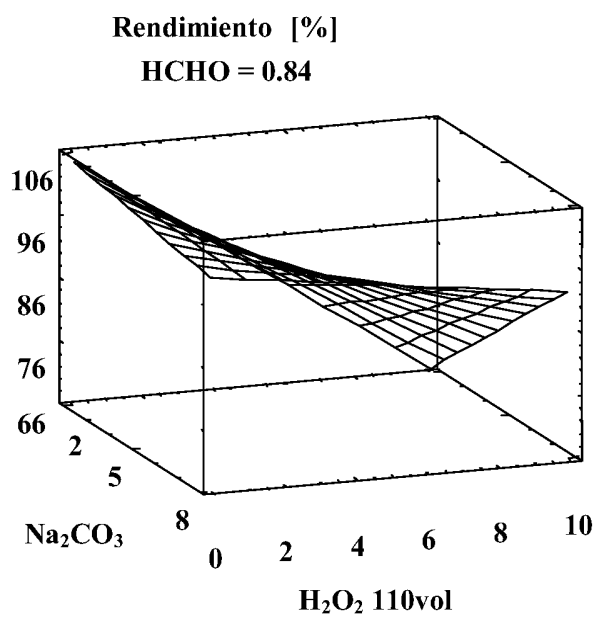


FIG. 7

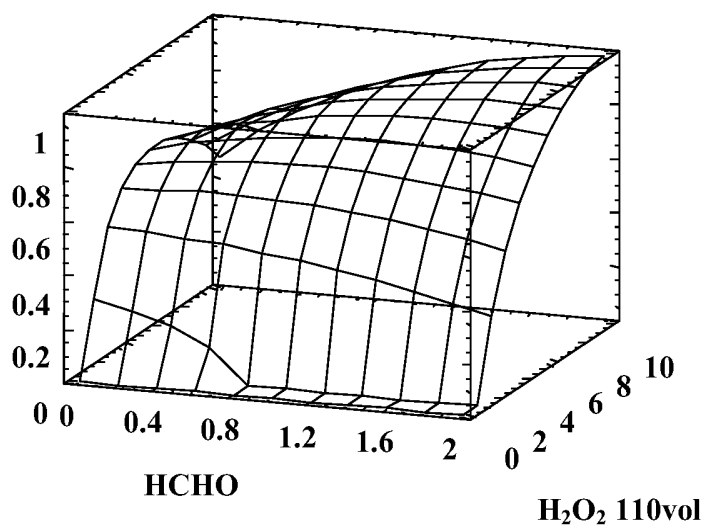
Cr residual mínimo y Rendimiento máximo**Función de deseabilidad para $\text{Na}_2\text{CO}_3=6.35$, tiempo=90**

FIG. 8

6/7

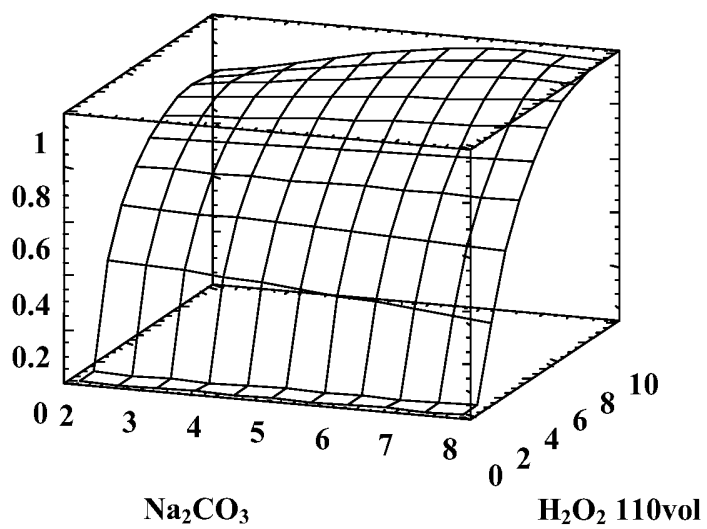
Cr residual mínimo y Rendimiento máximo**Función de deseabilidad para HCHO=1.92, tiempo = 90.0**

FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 2008/070123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C14C, A23J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI.TXTUS,XTXDE,XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 2042400 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.12.1993, example 1, figure 3.	1-4
A	HU 55838 A (HOFFMANN et al.) 28.06.1991, abstract,[retrieved from the WPI-EPOQUE].	1-4
A	US 4151161 A (SMITH) 24.04.1979, example 1, figure, claim 1.	1-4
A	WO 9314170 A1 (INVENTE S.A.) 22.07.1993, page 3, lines 15-30; example 1, figure.	1-4
A	EP 567671 A1 (SISKA JOZEF) 03.11.1993, example.	1-4
A	US 4483829 A (GUARDINI) 20.11.1984, example, figure.	1-4
A	ES 2299534 T3 (ARTONI S.A.S.) 29.10.2003, page 3, lines 30-50; example 1.	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "E" earlier document but published on or after the international filing date	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02.October.2008 (02.10.2008)

Date of mailing of the international search report

(06/11/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

A. Rúa Aguete

Telephone No. +34 91 349 8518

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2008/070123

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2042400 A B	01.12.1993	NONE	-----
-----	-----	-----	-----
HU 55838 A	28.06.1991	NONE	-----
-----	-----	-----	-----
US 4151161 A	24.04.1979	CA 1100488 A	05.05.1981
-----	-----	-----	-----
WO 9314170 A	22.07.1993	CA 2128245 A AU 1162492 A EP 0621891 A CZ 9401701 A SK 85594 A	22.07.1993 03.08.1993 02.11.1994 18.01.1995 08.02.1995
-----	-----	-----	-----
EP 0567671 A	03.11.1993	EP 19920107176	28.04.1992
-----	-----	-----	-----
US 4483829 A	20.11.1984	FR 2520641 AB BR 8300450 A GB 2118559 AB ES 8403526 A CA 1198260 A IT 1155361 B IT 1159326 B IN 159873 A	05.08.1983 01.11.1983 02.11.1983 16.06.1984 24.12.1985 28.01.1987 25.02.1987 13.06.1987
-----	-----	-----	-----
ES 2299534 T	01.06.2008	ITMI 20002802 IT 1320175 B WO 02051956 A EP 1356007 AB AR 032375 A BR 0116474 A US 2004030102 A US 7077966 B CN 1481427 A CN 1208415 C RU 2298025 C RU 2003122331 A AT 383408 T	24.06.2002 26.11.2003 04.07.2002 29.10.2003 05.11.2003 06.01.2004 12.02.2004 18.07.2006 10.03.2004 29.06.2005 27.04.2007 20.02.2005 15.01.2008
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070123

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C14C 3/32 (2006.01)

A23J 1/10 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES 2008/070123

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C14C, A23J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI.TXTUS,XTXDE,XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	ES 2042400 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 01.12.1993, ejemplo 1, figura 3.	1-4
A	HU 55838 A (HOFFMANN et al.) 28.06.1991, resumen,[recuperado de WPI-EPOQUE].	1-4
A	US 4151161 A (SMITH) 24.04.1979, ejemplo 1, figura, reivindicación 1.	1-4
A	WO 9314170 A1 (INVENTE S.A.) 22.07.1993, página 3, líneas 15-30; ejemplo 1, figura.	1-4
A	EP 567671 A1 (SISKA JOZEF) 03.11.1993, ejemplo.	1-4
A	US 4483829 A (GUARDINI) 20.11.1984, ejemplo, figura.	1-4
A	ES 2299534 T3 (ARTONI S.A.S.) 29.10.2003, página 3, líneas 30-50; ejemplo 1.	1-4

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

02.Octubre.2008 (02.10.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

06 de Noviembre de 2008 (06/11/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

A. Rúa Aguete

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 8518

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2008/070123

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES 2042400 A B	01.12.1993	NINGUNO	-----
-----	-----	-----	-----
HU 55838 A	28.06.1991	NINGUNO	-----
-----	-----	-----	-----
US 4151161 A	24.04.1979	CA 1100488 A	05.05.1981
-----	-----	-----	-----
WO 9314170 A	22.07.1993	CA 2128245 A AU 1162492 A EP 0621891 A CZ 9401701 A SK 85594 A	22.07.1993 03.08.1993 02.11.1994 18.01.1995 08.02.1995
-----	-----	-----	-----
EP 0567671 A	03.11.1993	EP 19920107176	28.04.1992
-----	-----	-----	-----
US 4483829 A	20.11.1984	FR 2520641 AB BR 8300450 A GB 2118559 AB ES 8403526 A CA 1198260 A IT 1155361 B IT 1159326 B IN 159873 A	05.08.1983 01.11.1983 02.11.1983 16.06.1984 24.12.1985 28.01.1987 25.02.1987 13.06.1987
-----	-----	-----	-----
ES 2299534 T	01.06.2008	ITMI 20002802 IT 1320175 B WO 02051956 A EP 1356007 AB AR 032375 A BR 0116474 A US 2004030102 A US 7077966 B CN 1481427 A CN 1208415 C RU 2298025 C RU 2003122331 A AT 383408 T	24.06.2002 26.11.2003 04.07.2002 29.10.2003 05.11.2003 06.01.2004 12.02.2004 18.07.2006 10.03.2004 29.06.2005 27.04.2007 20.02.2005 15.01.2008
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2008/070123

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C14C 3/32 (2006.01)

A23J 1/10 (2006.01)