



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 296 627**

⑤1 Int. Cl.:
C14C 9/02 (2006.01)
C14C 3/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧6 Número de solicitud europea: **00940380 .9**
⑧6 Fecha de presentación : **16.06.2000**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1299565**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

⑤4 Título: **Agente para el apresto del cuero.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

⑦3 Titular/es: **Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG.**
Chemische Fabriken
Max-Schwarz-Strasse 3-5
56112 Lahnstein, DE

⑦2 Inventor/es: **Francke, Heinrich y**
Stumm, Jörg-Detlev

⑦4 Agente: **Ibáñez González, José Francisco**

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

Agente para el apresto del cuero.

5 La invención se refiere a un agente líquido que posee una larga vida de almacenamiento, utilizable para el apresto en húmedo del cuero, y que permite el simultáneo recurtido, lubricación u otra terminación del cuero en un solo baño.

10 El apresto en húmedo del cuero comprende varias operaciones. Durante la neutralización, el valor del pH se regula en según se requiera en ulteriores procesos, utilizando sales orgánicas o inorgánicas con reacción alcalina. La lubricación es la responsable de la suavidad del cuero, mediante la incorporación de sustancias lubricantes que reducen la fricción entre los elementos estructurales del cuero. En el recurtido, finalmente, se ajustan, entre otros factores, el carácter, cuerpo y resistencia al agrietado del cuero, utilizando agentes curtientes vegetales, minerales o sintéticos. Estas operaciones se realizan sucesiva y parcialmente en baños separados. El presente grado de desarrollo se ha descrito, por ejemplo, en Magerkurt, B.: "Aktuelle Gesichtspunkte und Stand der Technik im Bereich der Naßzurichtung und Zurichtung", en Das Leder H.1, 1996, pág. 7-14, y en "Bibliothek des Leders", Vol. 3, Faber, K. "Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung" (Umschau Verlag, Frankfurt/Main, 1984), y Vol. 4 Hollstein, M., "Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung" (Umschau Verlag, Frankfurt/Main, 1987).

20 Para lograr un procedimiento eficiente, se han realizado numerosos intentos de combinar en una sola operación algunos o todos los sub-procesos. Así, por ejemplo, Wachsmann, H. en: Das Leder, H.6, 1981, pág. 109-112, describe un procedimiento compacto en el cual todas las operaciones se realizan en un solo baño, aunque en sucesión, empleando varios productos diferentes. Al mismo tiempo, Wachsmann señala las dificultades que se presentan, concretamente la compatibilidad de los productos utilizados. En efecto, el principal problema reside en que los productos necesarios para estos sub-procesos no son miscibles entre sí, siendo inestables en la producción de emulsiones utilizables, al dividirse en sus componentes, o incluso causando su mutua precipitación. Aun utilizando emulsionantes convencionales la producción de formulaciones líquidas estables que den lugar a emulsiones estables, no ha sido todavía posible.

30 La patente DE-OS 19653549 proporciona preferiblemente un agente sólido para dicho procedimiento compacto. Por ejemplo los componentes necesarios se someten a secado por aspersión a fin de obtener una presentación que sea estable durante su vida de almacenamiento. Una referencia explícita a la inestabilidad de las formulaciones líquidas se contiene en el documento. Incluso cuando se produce una dilución de al menos ocho veces, en la forma en que estas formulaciones se utilizan habitualmente, no se obtienen emulsiones estables en las que las micelas incluyan tanto al agente curtiente como las moléculas lubricantes. Esto sólo puede lograrse temporalmente utilizando ultrasonidos. Sin embargo, el tratamiento ultrasónico de las emulsiones un momento antes de utilizarlas es complejo y generalmente no está al alcance de los usuarios de estos productos.

40 No obstante, los productos sólidos implican varias desventajas. Su fabricación requiere una gran aportación de energía que no parece justificarse como consecuencia de que solamente puedan utilizarse productos líquidos disueltos, es decir, todos los sólidos deben disolverse antes o durante el tratamiento. El manejo y la medición resultan algo complejos. En general, los dispositivos de medición de productos en polvo no están disponibles en las fábricas de curtidos, de forma que las grandes cantidades que se requieren deben medirse manualmente. Por otra parte, las fábricas de curtidos están equipadas con unidades de medición para líquidos. Las sales, como el sulfato sódico, son utilizadas como sustancias portadoras que contaminan el ambiente pero no tienen efectos positivos en términos de utilización. Al contrario, incluso pueden afectar adversamente al cuero. Así, el importante parámetro de calidad que se refiere a los compuestos orgánicos lixiviables (DIN 53307) puede excederse como consecuencia de las altas concentraciones de sal, lo que por su parte puede dar lugar a la eflorescencia de sal en el cuero, o precisar adicionales procesos de lavado con mayor consumo de agua.

50 Por lo tanto, se planteaba como objetivo encontrar un agente que presentase a la vez propiedades curtientes y lubricantes, así como características reguladoras del pH, y que estuviese presente a temperatura ambiente en forma líquida y con larga vida de almacenamiento. Cuando se diluya con agua, debe formarse una emulsión estable en la que las micelas incluyan tanto agente curtiente como moléculas lubricantes. Así, el agente debe permitir un procedimiento compacto para apresto en húmedo, por ejemplo al menos en las operaciones de neutralización, recurtido y lubricación en una sola etapa. Por esta razón, el agente debe incluir lubricantes, agentes recurtientes, sustancias reguladoras del pH, y opcionalmente otros aditivos como componentes.

60 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que cuando se utilizan lubricantes basados en grasas, aceites o ceras naturales o sintéticas insaturadas, sometidas a un tratamiento oxidativo antes de cualquier otra reacción química, se obtienen mezclas líquidas estables con agentes curtientes y sustancias reguladoras del pH, las cuales forman emulsiones completamente estables al ser diluidas posteriormente con agua.

65 El agente líquido de la invención que es estable durante el almacenamiento y en emulsión, utilizable para el apresto en húmedo de cuero y piel y que permite las operaciones de neutralizar, recurtir y lubricar en un solo baño y etapa, incluye como componentes: lubricantes basados en grasas, aceites o ceras naturales o sintéticas insaturadas, cuyas grasas, aceites o ceras naturales o sintéticas insaturadas se han sometido a un tratamiento oxidativo antes de cualquier otra reacción química; agentes de recurtido; sustancias reguladoras del pH; y opcionalmente, otros componentes.

El tratamiento oxidativo de la grasa, aceite o cera insaturada utilizada como material de partida, debe realizarse de forma que la cantidad de yodo se reduzca en al menos 20 unidades, preferiblemente en 30 a 40 unidades aproximadamente. La oxidación puede realizarse introduciendo oxígeno atmosférico a temperaturas entre 70 y 120°C, o utilizando agentes oxidantes adecuados, como el peróxido de hidrógeno.

Después de dicho proceso de oxidación, se realiza una reacción química adicional para obtener el lubricante en una forma bien conocida, por ejemplo mediante sulfatación, sulfocloración, fosfatación, etoxilación, amidación o preparando los correspondientes sulfosuccinatos, con el objetivo de hacer que las grasas, aceites y ceras no hidrosolubles sean emulsionables en agua.

Las bases para el componente lubricante son todas aquellas grasas, aceites y ceras naturales o sintéticas que presenten suficientes enlaces insaturados para ser susceptibles de un proceso de oxidación. Entre el gran número de materias primas potenciales, los ejemplos de componentes lubricantes de origen natural son: aceites de pescado, aceite de colza, aceite de soja, lecitina y muchos otros. Los componentes lubricantes de origen sintético son por ejemplo hidrocarburos poliinsaturados con una longitud de cadena $>C_{12}$, alcoholes grasos insaturados con una longitud de cadena $>C_{12}$, ácidos grasos insaturados con una longitud de cadena $>C_{12}$, o ésteres de ácidos grasos insaturados.

Como agentes curtiientes son posibles bien conocidos agentes curtiientes vegetales y sintéticos. Los agentes curtiientes vegetales son extractos de plantas o partes de plantas (por ejemplo corteza, frutos, madera o raíces) que contengan pirogallo o catecol y/o sus derivados. Los agentes curtiientes sintéticos son por ejemplo productos de condensación de formaldehídos con compuestos aromáticos que también pueden estar presentes en forma sulfonada. Dichos productos de condensación pueden procesarse adicionalmente en forma del ácido sulfónico libre, o sus sales de litio, sodio, potasio o amonio. Además, los productos de condensación de formaldehídos con bases nítricas, tales como urea, melamina, tiourea y dicianidamida son posibles como componentes de agentes curtiientes. Los agentes curtiientes sintéticos también incluyen agentes curtiientes poliméricos que sean polímeros hidrosolubles basados en acrilato, poliuretano o polibutadieno. También son posibles los agentes curtiientes aldehídos, tal como aldehído glutárico, acetaldehído y propionaldehído, y otros aldehídos alifáticos, así como ácidos aldehído, tal como ácido glioxílico. Una detallada ilustración y descripción de posibles agentes curtiientes vegetales y sintéticos se ofrece en Kurt Faber, "Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung" en la serie "Bibliothek des Leders", Vol. 3 (Umschau Verlag, Frankfurt, 1985).

Los ejemplos de sustancias reguladoras del pH incluyen: óxidos de tierras alcalinas e hidróxidos de tierras alcalinas, compuestos amónicos, así como otras sales inorgánicas y orgánicas que muestren una reacción básica.

Se comprende que los componentes opcionales son materiales que no tiene que estar presentes necesariamente en el agente de la invención, aunque pueda existir algún caso de componente que sea necesario para la formulación. Estos incluyen disolventes, tales como alcoholes o hidrocarburos, conservantes, antioxidantes, rellenos como urea o sal de roca, reguladores de viscosidad como aceites minerales de diferentes viscosidades, etc.

Por lo tanto, el agente de la invención incluye los siguientes componentes (en tanto por ciento en peso)

- | | |
|----------------------------------|--|
| a) Lubricante | 10-90% en peso, preferiblemente 20-80% |
| b) Agente de curtido | 10-90% en peso, preferiblemente 20-80% |
| c) Sustancias reguladoras del pH | 1-30% en peso, |
| y opcionalmente | |
| d) Otros aditivos | 0-30% en peso. |

Los componentes se mezclan y homogeneizan mediante agitación en un reactor agitador a temperaturas entre 20 y 90°C, preferiblemente a temperaturas entre 30 y 60°C. No existen requisitos especiales en cuanto al aparato agitador. Los productos obtenidos son claros, líquidos y completamente estables durante el almacenamiento. La estabilidad de almacenamiento está garantizada tanto a bajas temperaturas, por ejemplo por debajo de -30°C, y altas temperaturas, por ejemplo hasta 60°C.

Con la utilización de los agentes de la invención, se simplifica considerablemente el empleo de formulaciones para el apresto en húmedo de cuero. Después del lavado del cuero, a fin de eliminar los materiales rasurados y posible suciedad, se añade al cuero agua en una cantidad de 20-200%, preferiblemente 50-150% (en relación con el peso de los rasurados) y 5-30%, preferiblemente 10-25% del agente según la invención. En general, el agente de la invención es pre-emulsionado utilizando una cantidad de agua entre cuatro a ocho veces, con lo cual se forma una emulsión opaca completamente estable, cuyas micelas incluyen agente curtiiente y moléculas lubricantes. Estas emulsiones son estables durante largos periodos de tiempo, sin separación entre los componentes presentes. No obstante, es posible una calibración directa sin preparación previa de una emulsión. Las temperaturas de procesamiento están entre 20 a 60°C, preferiblemente desde 30 a 50°C.

ES 2 296 627 T3

Después de un periodo de tratamiento de 1-4 horas, preferiblemente 2-3 horas, se ajusta un valor de pH de 3,5 a 3,8 utilizando ácidos orgánicos, y los cueros se aprestan mediante una operación convencional. El teñido de los cueros puede realizarse bien por adición de tinte en el proceso anterior o formando parte de una operación posterior.

5 Mediante el empleo del agente de la invención, puede producirse virtualmente cualquier tipo de cuero, tal como cueros para tapicería, vestiduras de automóviles, zapatería y ropa, así como cueros técnicos. La composición del agente de la invención puede modificarse según las demandas del cuero a ser producido. Así, por ejemplo, los tipos de cuero duro y rígido requieren un mayor porcentaje de agente curtiente y un menor porcentaje de agente lubricante. En correspondencia, la cantidad de lubricante predomina en los cueros suaves. Naturalmente, el tipo de componentes añadidos al producto tiene también influencia sobre el carácter del cuero resultante. Tales modificaciones de la
10 composición no afectan adversamente a las propiedades de estabilidad del agente de la invención y sus emulsiones.

El empleo del agente líquido según la invención ofrece una gama de ventajas para el usuario. No hace falta más que un solo producto para el apresto en húmedo, el cual puede almacenarse en un tanque y medirse automáticamente, lo cual es ventajoso tanto desde el punto de vista logístico como económico. El tiempo de procesado, al reducirse considerablemente, representa una ventaja en cuanto a producción, ahorrando costes de inversión. Como consecuencia de tal procesado simultáneo, se economizan cantidades significativas de agua y residuos, tanto en términos económicos como ecológicos.

20 Seguidamente se describe con más detalle la producción y empleo del agente de la invención, con referencia a los ejemplos.

Ejemplo de producción 1

25 Componente A (*lubricante*): aceite de colza con una cantidad de yodo de 110 se oxida a 90°C con oxígeno atmosférico hasta una cantidad de yodo de 80. Terminada la oxidación, se etoxila utilizando 10 moles de óxido de etileno y posteriormente se sulfona para obtener un contenido de SO₃ enlazado orgánicamente de aproximadamente 2,0%.

30 Componente B (*agente curtiente*): agente sintético de curtido basado en un producto de condensación de ácido fenolsulfónico, fenol, urea y formaldehído, con un contenido en seco del 50%.

Componente C (*Agente regulador de pH*): formiato sódico, monoetanolamina.

35 En un reactor con agitación, se añaden 58 partes del componente A y 30 partes del componente B a 10 partes de formiato sódico y 2 partes de trietanolamina, y se agitan hasta homogeneidad a 60°C. Se ajusta el contenido de agua al 40% mediante agua decarbonizada. Se forma un producto aceitoso amarillo dorado que es completamente estable cuando se almacena en un intervalo de temperatura de -20°C a +50°C, y que forma emulsiones totalmente estables y de dispersión fina cuando se diluye en agua.

40 Ejemplo de producción 2

Componente A (*lubricante*): aceite de pescado con una cantidad de yodo de 130 se mezcla homogéneamente con éster metílico de ácido graso de aceite sebáceo que presenta una cantidad de yodo de 155 en una proporción de 1:1, y se somete a oxidación con oxígeno atmosférico a 110°C. La reacción se mantiene hasta que se alcanza una cantidad de yodo de 100. El producto de reacción se somete seguidamente a sulfonación y se neutraliza con trietanolamina. El
45 producto presenta un contenido de SO₃ enlazado orgánicamente del 4,5%.

Componente B (*agente curtiente*): un producto de condensación de formaldehído y dihidroxidifenilsulfona con un contenido en seco del 45% y un poliacrilato sódico con una masa molar media de 25000 g/mol y un contenido en seco del 35% se mezclan hasta homogeneidad a temperatura ambiente.

Componente C (*agente regulador de pH*): acetato amónico, trietanolamina.

Componente D: urea, cloroacetamida.

55 En un reactor con agitación, se mezclan hasta homogeneidad a 50°C 35 partes del componente A, 50 partes del componente B, 5 partes de acetato amónico, 0,5 partes de trietanolamina, 9 partes de urea y 0,5 partes de cloroacetamida, y se ajustan hasta un contenido de agua del 60% con agua decarbonizada. El valor del pH se comprueba y eventualmente se ajusta a 7,8-8,2 con trietanolamina. Se forma un producto pardo oscuro traslúcido que es estable en almacenamiento. Se forma una emulsión lechosa opaca cuando se diluye en agua en una proporción de 1:10.

Ejemplo de utilización 3

65 Se sometieron a curtido convencional con cromo pieles decapadas de ovejas australianas. Las muestras (wet blue) obtenidas se rasuraron hasta 0,6 mm y fueron aprestadas con la formulación compacta que sigue, utilizando el agente de la invención descrito en el Ejemplo 1, con lo cual se realizó simultáneamente la neutralización, curtido y lubricación en un solo baño. El agente del Ejemplo 1 fue emulsionado a una temperatura de 40°C utilizando el quintuplo de cantidad de agua. Los porcentajes se refieren al peso del rasurado.

ES 2 296 627 T3

Operación	Agente	Cantidad	Temperatura	Tiempo	pH
Lavado	Agua	200%	30° C	20 min	3,8
Baño de descarga					
Neutralización	Agua	150%			
Recurtido	Agente Ejemplo 1	20%	40° C	90 min	5,9
Lubricación	Pre-emulsión con agua 1:5				
Teñido	Tinte aniónico	3%		90 min	
Acidificación	Ácido fórmico 85%	1,5%		60 min	3,8
Lavado	Agua	200%	30° C	20 min	

Los cueros se aprestaron mediante una operación convencional, y resultaron suaves, resistentes al agrietado y presentaban un teñido uniforme.

Ejemplo de utilización 4

Muestras (wet blue) de cuero de vaca a partir de pellejos sur-germanos brutos rasurados a un grosor de 1,2 mm, se procesaron para cuero de tapicería según la formulación que sigue, con el agente del Ejemplo 2. El agente del Ejemplo 2 se utilizó directamente, sin emulsión previa. Los porcentajes se refieren al peso rasurado.

Operación	Agente	Cantidad	Temperatura	Tiempo	pH
Lavado	Agua	200%	30° C	20 min	3,9
Baño de descarga					
Neutralización	Agua	100%			
Recurtido	Agente Ejemplo 2	19%	40° C	90 min	6,2
Lubricación					
Teñido	Tinte aniónico	4%		90 min	
Acidificación	Ácido fórmico 85%	2%		60 min	3,7
Lavado	Agua	200%	30° C	20 min	

Los cueros se aprestaron mediante una operación convencional. Los cueros aprestados destacaban por su suavidad con simultánea resistencia al agrietado, textura fina y uniforme. El teñido resultó uniforme tanto en la superficie como en sección.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida, estable durante su almacenaje y en emulsión, utilizable para el apresto en húmedo de
cuero y piel, la cual comprende como componentes

a) un lubricante basado en grasas, aceites o ceras naturales o sintéticas insaturadas, cuyas grasas, aceites o
ceras naturales o sintéticas insaturadas se han sometido a un tratamiento oxidativo antes de cualquier otra
reacción química,

b) un agente de recurtido, y

c) sustancias reguladoras del pH,

así como opcionalmente otros componentes adicionales, cuya composición permite realizar en una sola etapa y baño
las operaciones de neutralizar, recurtir y lubricar.

2. La composición para el apresto en húmedo de cuero y piel, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque
durante el tratamiento oxidativo la cantidad de yodo se reduce en al menos 20 unidades y porque el tratamiento
oxidativo se realiza utilizando oxígeno atmosférico u otros agentes oxidantes adecuados.

3. La composición para el apresto en húmedo de cuero y piel, según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada**
porque dicha reacción química adicional de las grasas, aceites o ceras tratadas mediante oxidación es sulfatación, fos-
fatación, etoxilación, amidación y/o una reacción para formar sulfosuccinatos, o una combinación de estos procesos.

4. La composición para el apresto en húmedo de cuero y piel, según las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:

a) 10-90% en peso de un lubricante,

b) 10-90% en peso de un agente de recurtido,

c) 1-10% en peso de una sustancia reguladora del pH, y

d) 0-30% en peso de otros aditivos.

5. Uso de la composición según las reivindicaciones 1 a 4 en forma de una solución o dispersión acuosa para el
apresto de cuero o piel en un solo baño y etapa de tratamiento.