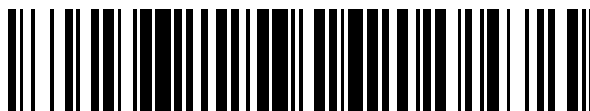


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 472**

51 Int. Cl.:

C14C 3/08 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C14C 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2018 E 18152987 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3351646**

54 Título: **Agentes de curtido sin cromo y procedimiento de curtido**

30 Prioridad:

24.01.2017 IT 201700007426

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

14.05.2020

73 Titular/es:

RE. AL. COLOR S.R.L. (100.0%)

Via dell'Artigianato 38

36045 Lonigo VI, IT

72 Inventor/es:

RACCA, LORENZO

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 760 472 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

Agentes de curtido sin cromo y procedimiento de curtido

5 La presente invención se refiere a agentes de curtido sin cromo novedosos y a un procedimiento de curtido que utiliza dichos agentes.

Es bien conocido que los tratamientos de curtido para pieles se pueden clasificar según los agentes de curtido utilizados en dichos tratamientos. En particular, existen procedimientos de curtido disponibles que utilizan taninos vegetales o sintéticos, que se utilizaron en el pasado, y procedimientos que utilizan compuestos de cromo trivalente (Cr^{+3}). Este procedimiento de curtido es, de lejos, el más extendido debido a su simplicidad, velocidad, capacidad de adaptación a todo tipo de pieles y a la economía.

15 Sin embargo, los procedimientos de curtido con cromo son también una preocupación importante por la toxicidad y el peligro ambiental de los agentes de curtido que contienen compuestos de cromo trivalente.

Los procedimientos para la preparación de poliamidas que comprenden unidades amino-alcohólicas y unidades dicarboxílicas son también conocidos, en general, los cuales se describen, por ejemplo, en las Patentes US3240715 y US2008/0045689. Sin embargo, estos documentos no describen la utilización de las poliamidas resultantes como agentes de curtido.

Es conocido, además, que las composiciones poliméricas se pueden aplicar superficialmente sobre cuero curtido a efectos de proporcionar un acabado de superficie.

25 Por ejemplo, la Patente BE566206 da a conocer un tratamiento de acabado de superficie que es posterior al curtido, en el que los cueros curtidos con cromo se impregnan con poliésteres o poliesteramidas en presencia de isocianatos polifuncionales.

30 Las Patentes WO98/8340, US3408221 y US5558675 dan a conocer procedimientos de tratamiento de cuero, que comprenden una etapa de acabado con poliuretanos o amidas de poliéster.

La Patente US4126413 da a conocer un procedimiento de curtido de pieles de animales en el que se utiliza un compuesto de cromo trivalente como agente de curtido junto con un compuesto policarboxílico que se ha hecho reaccionar para producir un éster parcial, un uretano o una amida. Sin embargo, este documento no da a conocer la utilización de agentes de curtido según la presente invención, ni la utilización de sustancias poliméricas como el único agente de curtido para el cuero.

40 La Patente CN101435003 A da a conocer un agente de curtido sin cromo preparado a partir de glutaraldehído y dietanolamina o trietanolamina.

45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un agente de curtido sin cromo que se pueda utilizar para el curtido de todos los tipos de cuero. Dicho objetivo se consigue con un agente de curtido cuyas principales características se especifican en la primera reivindicación, mientras que otras características se especifican en las reivindicaciones restantes.

Una ventaja del agente de curtido, según la presente invención, consiste en que se puede utilizar como el único agente para pieles de todo tipo de animal, sin necesidad de utilizar agentes de curtido que comprenden compuestos de cromo trivalente.

50 El agente de curtido, según la presente invención, tiene un bajo impacto ambiental y reemplaza agentes de curtido con cromo, que son insostenibles desde un punto de vista ecológico y toxicológico.

55 El agente de curtido, según la presente invención, se puede utilizar para pieles destinadas a la fabricación de cualquier tipo de artículo, por ejemplo, artículos de uso sanitario para niños e individuos alérgicos. Gracias a la baja volatilidad de las sustancias contenidas, las pieles curtidas con el agente de curtido, según la presente invención, se caracterizan por una baja liberación de sustancias, lo que las hace también adecuadas para su utilización en entornos restringidos, tales como cabinas de automóviles.

60 Además, las pieles curtidas con el agente de curtido, según la presente invención, tienen propiedades considerables de ligereza y suavidad.

Otras ventajas y características de la presente invención serán evidentes para un experto en la materia a partir de la siguiente descripción detallada y no limitativa de algunas realizaciones de la misma.

65 El agente de curtido para pieles, según la presente invención, se puede obtener mediante la reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono.

En la reacción entre la dietanolamina y la mezcla de ácidos dicarboxílicos, se utiliza, de manera preferente, una proporción molar de dietanolamina con respecto a la mezcla de ácidos dicarboxílicos entre 1,8:1 y 2,2:1. De manera más preferente, esta proporción utilizada entre dietanolamina y dicha mezcla de ácidos dicarboxílicos es 2 ($\pm 0,1$): 1 ($\pm 0,1$).

De manera preferente, dicha mezcla de ácidos dicarboxílicos comprende ácidos dicarboxílicos lineales alifáticos. De manera aún más preferente, la mezcla de ácidos dicarboxílicos utilizada para la preparación del agente de curtido, según la presente invención, comprende ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.

Según una realización de la presente invención, dicha mezcla comprende ácido succínico en una cantidad en peso de aproximadamente el 20 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos, ácido glutárico en una cantidad en peso de aproximadamente el 48 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos y ácido adípico en una cantidad en peso entre 30-32 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos.

De manera preferente, dicha mezcla de ácidos dicarboxílicos comprende ácido succínico en una cantidad en peso de entre el 18 % y el 22% con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos, ácido glutárico en una cantidad en peso de entre el 46 % y el 50 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos y ácido adípico en una cantidad en peso entre el 30 % y el 34 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos.

La reacción entre la dietanolamina y la mezcla de ácidos dicarboxílicos se lleva a cabo, de manera preferente, a una temperatura que varía desde 60 °C hasta 90 °C, de manera más preferente, desde 150 °C hasta 160 °C.

La reacción se lleva a cabo, de manera preferente, en una corriente de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, o a vacío. Normalmente, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente adecuado. La misma dietanolamina se puede utilizar como disolvente para la reacción.

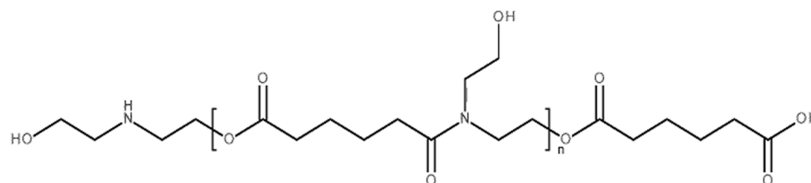
La reacción se puede llevar a cabo también en ausencia o en presencia de un catalizador.

La reacción se controla mediante la destilación de agua, a una temperatura sustancialmente constante, que indica el progreso de la polimerización. Al final de la polimerización entre la mezcla de ácidos dicarboxílicos y la dietanolamina, se observa un aumento de la temperatura.

Según una realización de la presente invención, dicho producto que se puede obtener mediante la reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos consiste en una mezcla de ésteres, amidas, poliésteres, poliamidas, poliésteres-amidas, poliésteres-amidas-éteres.

En un aspecto de la presente invención, como mínimo, el 50% de las moléculas en el producto que se puede obtener mediante la reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos, según la presente invención, tiene un peso molecular superior a 497 Da.

En un aspecto de la presente invención, el producto que se puede obtener mediante la reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos comprende un polímero de fórmula I:



en la que n está entre 1 y 10, de manera preferente, entre 1 y 5.

Según una realización de la misma, el agente de curtido, según la presente invención, comprende un polímero de fórmula I, en la que n = 1.

La caracterización analítica del producto que se puede obtener mediante la reacción descrita anteriormente se puede llevar a cabo mediante técnicas analíticas conocidas en el estado de la técnica, por ejemplo, análisis ESI-MS, RMN y espectroscopia FT-IR.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para obtener el agente de curtido que tiene las características ilustradas anteriormente.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de precurtido y/o curtido y/o recurtido de pieles, en el que se utiliza un agente de curtido que se puede obtener mediante la reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono y que tiene las características preferidas indicadas anteriormente.

5 En un procedimiento de precurtido o recurtido, el agente de curtido, según la presente invención, se utiliza en pieles que fueron curtidas anteriormente o que se curtirán posteriormente con agentes de curtido de origen mineral o pieles que fueron curtidas anteriormente o que se curtirán posteriormente con agentes de curtido a base de taninos de catecol o pirogalol.

10 El procedimiento de precurtido, según la presente invención, comprende, de manera preferente, las siguientes etapas:

- 15 a) formación de una solución acuosa del agente de curtido, de manera preferente, en una proporción de 1:3 en peso entre el agente de curtido y el agua;
- b) introducción de la solución de curtido y las pieles curtidas en un recipiente de curtido (tambor), en el que la cantidad de agente de curtido está entre el 1 % y el 10 %, de manera preferente, entre aproximadamente el 2 % y el 8 % en peso con respecto al peso de las pieles encurtidas;
- 20 c) rotación del recipiente de curtido (tambor) hasta que la solución de curtido se absorba completamente;
- d) posible adición de taninos naturales y/o sintéticos, en una cantidad entre el 2 % y el 8 % en peso con respecto al peso de las pieles;
- e) rotación del recipiente de curtido (tambor) hasta la absorción completa;
- f) acidificación con ácidos carboxílicos hasta un pH entre 3,0 y 5,0;
- 25 g) descarga de las pieles del tambor;
- h) prensado;
- i) separación;
- j) afeitado.

30 La velocidad de rotación del tambor en el procedimiento de precurtido, según la presente invención, es, de manera preferente, desde 4 hasta 12 rpm.

En un procedimiento de curtido, según la presente invención, las pieles se preparan normalmente a partir de piel cruda mediante las operaciones habituales de remojo, depilación, calcinación, desollado, separación, desencalado, maceración y desengrasado.

35 Un procedimiento de curtido de cuero, según la presente invención, comprende, de manera preferente, las siguientes etapas:

- 40 a) formación de una solución acuosa del agente de curtido, de manera preferente, en una proporción de 1:3 en peso entre el agente de curtido y el agua;
- b) introducción de la solución de curtido y las pieles encurtidas, es decir, procedentes de la fase de precurtido o encurtido, en un recipiente de curtido (tambor), en el que la cantidad de agente de curtido está entre el 1 % y el 20 % en peso, de manera preferente, entre aproximadamente el 2 % y el 14% en peso con respecto al peso de las pieles encurtidas;
- 45 c) rotación del recipiente de curtido (tambor) hasta que la solución de curtido se absorba completamente;
- d) posible adición de aditivos engrasantes y/o colorantes, por ejemplo, anilina;
- e) acidificación con ácidos carboxílicos hasta un pH entre 3,0 y 5,0;
- f) descarga de las pieles del tambor;
- 50 g) prensado;
- h) secado.

La velocidad de rotación del tambor en el procedimiento de curtido, según la presente invención, está, de manera preferente, entre 4 y 16 rpm.

55 En una realización alternativa del procedimiento de curtido, el agente de curtido, según la presente invención, se añade al tambor en pequeñas porciones hasta que se alcanza la cantidad total, que es la especificada anteriormente con referencia al peso de las pieles.

60 El procedimiento de curtido con el agente de curtido, según la presente invención, se ha experimentado en el curtido de pieles de ovejas y cabras, pieles bovinas y pieles exóticas. Los cueros curtidos estaban llenos, eran suaves y ligeros. El color de las pieles era blanco.

La presente invención se describirá a continuación con referencia al siguiente ejemplo no limitativo.

Ejemplo 1

5 En un matraz que contenía dietanolamina (220 gramos), se añadió lentamente y con agitación una mezcla de ácidos dicarboxílicos (132 gramos) que contenía el 32 % de ácido adípico, el 48 % de ácido glutárico y el 20 % de ácido succínico. Una vez que se obtuvo una completa disolución, la mezcla de reacción se calentó hasta 120 °C. A continuación, el recipiente de reacción se colocó en una corriente de nitrógeno y se calentó la mezcla de reacción, mediante la fijación de la estufa a una temperatura de 160 °C. Cuando se alcanzó la temperatura de 148 °C, el agua comenzó a destilar. Después de 6 horas de destilación, la temperatura alcanzó lentamente los 160 °C. La temperatura se disminuyó hasta 100 °C, se añadieron aproximadamente 100 ml de agua y se desconectó la corriente de nitrógeno. Una vez enfriado, se pesó el residuo seco con una balanza térmica a 110 °C y se midió el pH, que debía oscilar desde 6,8 hasta 7,2.

15 El producto obtenido se analizó mediante ESI-MS con un instrumento Trap VL LC/MSD de Agilent Technologies, mediante infusión directa con un caudal de 8 µl/min de una solución que tenía una concentración de 3 mg/ml de producto obtenido a partir del ejemplo 1 en una mezcla de H₂O/acetoniitrilo 80/20, que contenía ácido fórmico al 0,1 %. Las condiciones operativas de la fuente de ESEI y del detector de trampa de iones fueron las siguientes:

| | | |
|----|-------------------------|--------------|
| 20 | ESI | positivo |
| | Gas nebulizador | 15 psi |
| | Gas auxiliar | 5 psi |
| | Temperatura del capilar | 300 °C |
| | Voltaje del capilar | 3.500 V |
| | Intervalo de barrido | 60-2.200 m/z |
| 25 | Accionamiento de trampa | 29,7 |

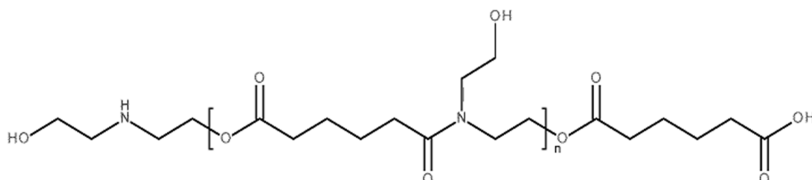
El espectro ESI-MS obtenido se muestra en la **figura 1**.

30 Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN del producto obtenido en el ejemplo 1, realizados con un espectrómetro de RMN Bruker Avance 400, equipado con una sonda multinuclear de detección indirecta con gradiente a lo largo del eje z, se muestran en la **figura 2** y la **figura 3**, respectivamente.

35 El espectro FT-IR del producto, registrado después de la extracción del agua (contenido final de agua del 8 %) con un espectrómetro Perkin Elmer 2000 en un disco de NaCl, se muestra en la **figura 4** (resolución 4 cm⁻¹; número de barridos 6; velocidad OPD: 0,3 cm/s; detector de LiTaO₃).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente de curtido para pieles, **caracterizado por que** comprende un producto que se puede obtener mediante una reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos, en el que dicha mezcla comprende ácidos dicarboxílicos que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono.
2. Agente de curtido para pieles, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha mezcla comprende ácidos dicarboxílicos lineales alifáticos.
- 10 3. Agente de curtido para pieles, según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en dicha reacción se utiliza una proporción molar de dietanolamina con respecto a dicha mezcla de ácidos dicarboxílicos desde 1,8:1 hasta 2,2:1.
- 15 4. Agente de curtido para pieles, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha mezcla comprende ácido succínico en una cantidad en peso desde el 18 % hasta el 22 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos, ácido glutárico en una cantidad en peso desde el 46 % hasta el 50 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos y ácido adípico en una cantidad en peso desde el 30 % hasta el 34 % con respecto al peso de la mezcla de ácidos dicarboxílicos.
- 20 5. Agente de curtido para pieles, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho producto que se puede obtener mediante una reacción de dietanolamina con una mezcla de ácidos dicarboxílicos comprende un polímero que tiene la siguiente fórmula general:



- 25 en la que n es un número entero desde 1 hasta 10, de manera preferente, desde 1 hasta 5.
6. Procedimiento para el curtido de pieles, que comprende una etapa de aplicar a una piel un agente de curtido, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 7. Procedimiento de curtido, según la reivindicación anterior, en el que dicho agente de curtido se aplica en una cantidad en peso desde el 1 % hasta el 20 % con respecto al peso de las pieles sometidas al procedimiento de curtido.
- 35 8. Procedimiento de curtido, según la reivindicación anterior, en el que dicho agente de curtido se aplica en una cantidad en peso desde el 2 % hasta el 14 % con respecto al peso de las pieles sometidas al procedimiento de curtido.
- 40 9. Procedimiento para precurtir pieles, que comprende una etapa de aplicar a una piel un agente de curtido, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
10. Procedimiento para precurtir pieles, según la reivindicación anterior, en el que dicho agente de curtido se aplica en una cantidad en peso desde el 2 % hasta el 8 % con respecto al peso de las pieles sometidas al procedimiento de precurtido.

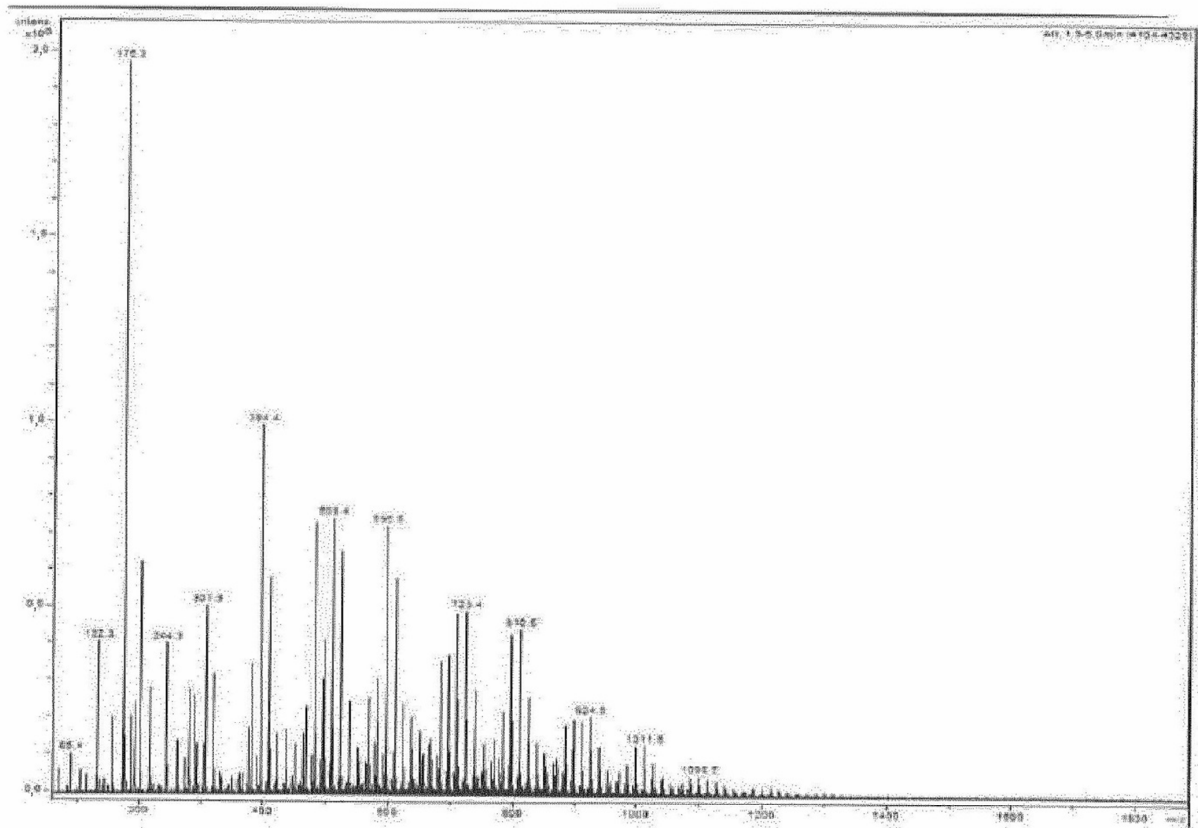


FIG. 1

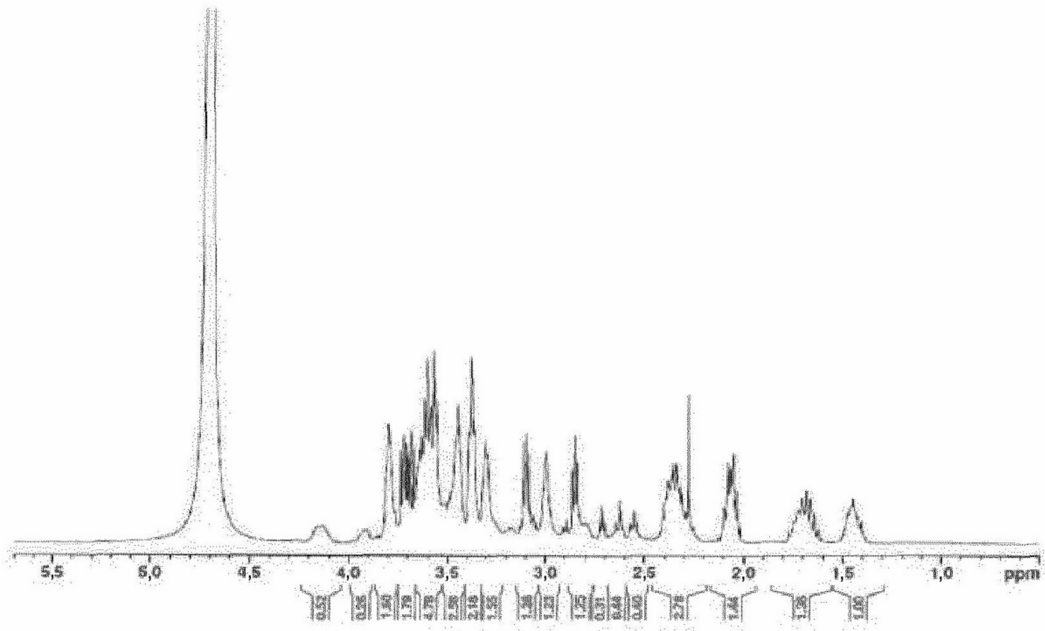


FIG. 2

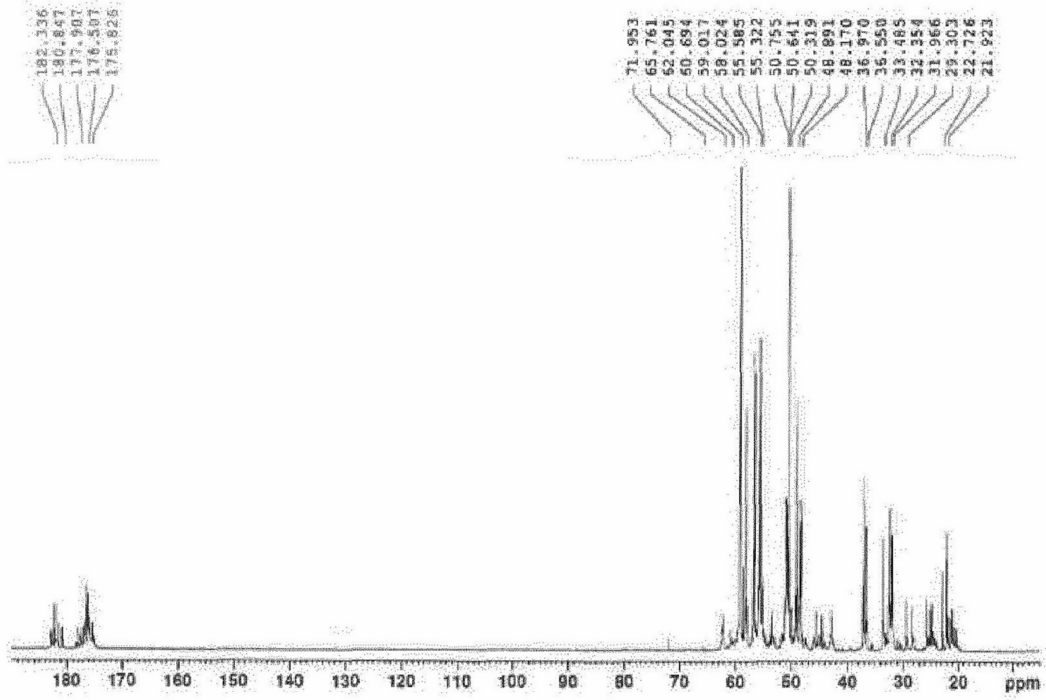


FIG. 3

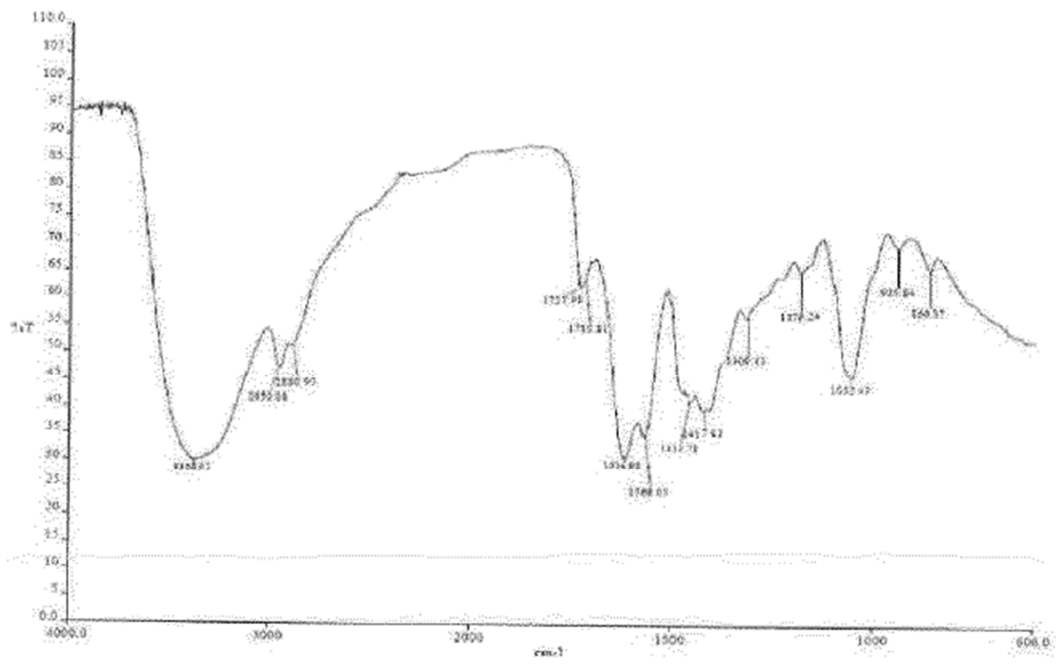


FIG. 4

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 3240715 A
- US 20080045689 A
- BE 566206
- 10 • WO 9838340 A
- US 3408221 A
- US 5558675 A
- US 4126413 A
- CN 101435003 A