

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 818**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/20** (2006.01)

**C14C 3/10** (2006.01)

**C14C 3/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2022 E 22162012 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023 EP 4060054**

54 Título: **Productos para el curtido de cueros, productos de precurtido y uso de los mismos**

30 Prioridad:

**16.03.2021 IT 202100006233**

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

**30.05.2024**

73 Titular/es:

**SILVATEAM S.P.A. (100.0%)**

**Via Torre 7**

**12080 San Michele Mondovi' (CN), IT**

72 Inventor/es:

**POLES, ERIC;**

**TRIBUZIO, LORENZO y**

**GIOVANDO, SAMUELE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 970 818 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

Productos para el curtido de cueros, productos de precurtido y uso de los mismos

### 5 Introducción

El campo de aplicación de la invención descrita en el presente documento es en la industria del curtido, en particular, en el curtido de cueros.

10 Los cueros proceden de la industria alimentaria y son un subproducto del procesamiento de carnes animales, especialmente de vacuno, porcino, ovino y caprino. Las pieles procedentes de los mataderos, donde se han  
15 espolvoreado con sal sobre el lado de carne para poder conservarlas y evitar la proliferación bacteriana, se envían a las operaciones de la industria de curtido. En la curtiduría se desalan parcialmente de manera mecánica y se envían a las primeras operaciones denominadas de ribera. En una primera etapa denominada remojo, las pieles  
20 se lavan para eliminar la suciedad y la sal residual y, al mismo tiempo, restablecer el contenido de agua. Una segunda etapa es el encalado y el pelambre, en la que se elimina el pelo de las pieles a un pH alcalino con hidróxido de calcio, hidrogenosulfato de sodio y sulfuro de sodio. En una operación mecánica llamada descarnado, las pieles se separan de las partes grasas y córneas. En este punto, las pieles de vaca, que son las más gruesas, se someten a una operación mecánica denominada división en la que se reduce el grosor de manera aproximada al deseado para el artículo acabado. En esta etapa no es posible controlar muy bien el grosor debido a la consistencia del material del cuero porque está muy hinchado y lleno de agua; por tanto, es necesaria una operación mecánica posterior denominada rebajado, realizada en todo tipo de pieles, para tener el grosor calibrado que requiere la aplicación. En este punto se dice que las pieles son tripas.

25 Las tripas se desencalan y maceran respectivamente con ácidos hasta pH neutro y con enzimas para eliminar los residuos de cal derivados del encalado y el pelambre, y para eliminar los residuos de queratina, grasas, melanina y folículos pilosos, obteniendo el material con el típico tacto suave y elástico de la piel, usado para fabricar todos los artículos de cuero, muebles y calzado.

30 Después de la maceración, la piel tiene un pH neutro de aproximadamente 6-7 y antes de las siguientes etapas de curtido, la piel debe acidificarse, habitualmente con ácido fórmico y ácido sulfúrico en presencia de cloruro de sodio. Estos productos se usan como conservantes y, por tanto, tienen la finalidad de dar estabilidad al material, disminuir el pH y aumentar la presión osmótica. Se dice que la piel en este punto está piquelada. El piquel es un producto  
35 semiacabado estable usado ampliamente para almacenar, transportar y comercializar cueros. La etapa a la que se dirige la presente invención es la posterior a este punto, es decir, el curtido.

El curtido es la etapa en la que el cuero se estabiliza frente al ataque de bacterias, convirtiéndose así en un material fiable y duradero. En general, para curtir cueros se utilizan cantidades de aproximadamente el 5-10 % de sales de cromo (u otros metales) o aproximadamente el 30-50 % de taninos vegetales.

40 La etapa de curtido puede estar precedida por la etapa de precurtido. En este caso, los cueros piquelados se someten a precurtido, es decir, se tratan con productos denominados de precurtido, para permitir un primer tratamiento mecánico. El procesamiento mecánico previsto en esta etapa es un prensado para eliminar el exceso de agua del cuero y luego el denominado rebajado, para obtener un material de grosor reducido, que elimina parte  
45 de la piel del lado de carne que es el lado fibroso, opuesto al lado de flor del cuero. En esta etapa, los cueros se reducen hasta el grosor requerido por el artículo acabado. Los cueros precurtidos y prensados pueden rebajarse hasta grosores variables generalmente de entre 1,1-1,2 mm y 3,5 mm, dependiendo de la aplicación final prevista para el artículo.

50 El rebajado es una operación llevada a cabo con una máquina que retira material del lado de carne del cuero, para conseguir con precisión el grosor final deseado. Esto tiene la evidente ventaja de que se usan menos productos en la etapa de curtido y posteriores, ya que estos siempre se dosifican en proporción al peso del cuero. El rebajado es una operación que se realiza siempre, para cualquier cuero curtido o precurtido; de hecho, las pieles se rebajan para cualquier aplicación final: ya sea marroquinería, calzado, muebles o automoción.

55 Dada la cantidad de calor desarrollado por fricción durante la etapa de rebajado, para poder rebajar la piel sin dañarla, ésta debe ser suficientemente resistente al calor, es decir, tener una temperatura de contracción de al menos 65 °C. La temperatura de contracción, conocida como ST, es la temperatura a la que una muestra de piel comienza a encogerse, perdiendo sus características de suavidad debido a que las proteínas del colágeno se desnaturalizan. La ST se mide con el método convencional ISO 3380:2015 Cuero. Ensayos físicos y mecánicos.  
60 Determinación de la temperatura de contracción hasta 100 1C. La tripa y las pieles piqueladas tienen una ST máxima de aproximadamente 54 °C. Para aumentar la ST, los cueros se tratan con productos de precurtido o curtido.

65 Los productos usados en el precurtido también permiten preparar los cueros para el curtido, es decir, permiten que los productos usados en el curtido actúen de más eficazmente.

En general, para el precurtido del cuero se utilizan aldehídos (o donadores de aldehídos) o taninos sintéticos. Para producir cueros de alta calidad, tales como los usados para automóviles, es una práctica común usar glutaraldehído en la etapa de precurtido. Este último, al ser un aldehído muy reactivo, presenta sin embargo problemas importantes de toxicidad y de alto impacto medioambiental tanto en las aguas residuales de la curtiduría como en el entorno de trabajo durante su uso en la curtiduría. Alternativamente, también es posible usar sustancias que no sean realmente aldehídos, pero que durante su uso liberan aldehídos, actuando realmente como si lo fueran. Pertenecen a esta categoría de sustancias los denominados donadores de aldehídos, tales como las oxazolidinas que se descomponen en agua liberando formaldehído. Por este motivo, estas sustancias sólo pueden usarse con las debidas precauciones para evitar una liberación excesiva de aldehídos. Los taninos sintéticos, también usados en el precurtido, al ser productos sintéticos obtenidos principalmente a partir de reacciones de polimerización de formaldehído con sulfonato de fenol de diversas formas, pueden provocar contaminación por formaldehído o fenol en los cueros tratados.

Después de la etapa de precurtido, se reduce el grosor de los cueros con la operación de rebajado, alcanzando grosores calibrados. Por este motivo, los productos usados para obtener cueros precurtidos se pierden en parte al formar parte de la porción de grosor que se elimina. Por tanto, es conveniente usar la menor cantidad posible de productos para el precurtido de los cueros. Sin embargo, existen límites tecnológicos para el uso de bajas cantidades de agentes de precurtido; de hecho, es necesario que los cueros se estabilicen en cierta medida al calor desarrollado durante el rebajado. La resistencia térmica se mide con la temperatura de contracción (ST).

Cada producto de precurtido tiene su propia dosis mínima necesaria para obtener cueros con una ST de 65 °C aceptable para el rebajado de los cueros obtenidos. En cuanto al peso de la tripa, si se usan sales de cromo, tratando ya con el 7 % de sulfato de cromo básico, se obtiene un excelente efecto sobre la ST que alcanza más de 100 °C. Por otro lado, tratando con glutaraldehído, se necesita un 2 % para tener una ST de aproximadamente 75-78 °C; con aproximadamente el 25 % de un tanino sintético de tipo fenólico se llega a una ST de aproximadamente 70 °C, mientras que con taninos vegetales es necesario usar cantidades del 30-40 % para alcanzar una ST de 80 °C.

En la etapa de curtido, los cueros precurtidos pueden tratarse con diversos tipos de productos de curtido. Tradicionalmente, los cueros se curten con taninos extraídos de manera natural. Sin embargo, en las últimas décadas la mayoría de los cueros se curten con sales de cromo trivalentes, en particular, con sulfato de cromo básico. Otros procedimientos alternativos usan sales de aluminio o circonio. Después del curtido, el cuero curtido se somete a otras etapas de procesamiento que normalmente son el engrosamiento, el teñido y el acabado. Los productos usados en el curtido y precurtido tienen una importancia particular porque son los principales responsables de la mayoría de las características de tacto y resistencia mecánica de los cueros acabados. Hasta la fecha, los metales son las sustancias que permiten obtener cueros con las mejores características de resistencia mecánica, a la luz y al calor.

Sin embargo, en los últimos años cada vez se ha intentado más fabricar cueros que no contengan aldehídos ni metales. Se trata de una demanda cada vez más apremiante por parte del mercado del curtido, sobre todo debido al impacto medioambiental de la industria química que suministra los productos de curtido, el impacto medioambiental de la industria del curtido en general, los riesgos para los operadores de la curtiduría y por las alergias de contacto generadas en el usuario.

Los taninos vegetales parecen ser la opción más interesante para un procedimiento sostenible ya que tienen un bajo impacto medioambiental durante su producción, un bajo riesgo para los operadores del sector y para los usuarios de cueros acabados.

El documento GB 2 057 497 A da a conocer la preparación de cuero curtido que incluye una etapa de precurtido de pieles de animales con un agente de curtido vegetal y una etapa de curtido posterior con una sal de aluminio.

Sin embargo, los taninos vegetales tienen limitaciones conocidas en su uso debido al hecho de que deben usarse cantidades importantes durante el precurtido para alcanzar una ST aceptable. Esto significa que el coste del tratamiento con taninos vegetales es elevado y poco viable industrialmente, teniendo en cuenta también que, para el precurtido, parte del cuero precurtido se elimina mediante rebajado para obtener lo que será el material acabado. En dosis más bajas, los taninos vegetales, al ser muy reactivos con las proteínas contenidas en la piel, producen pieles curtidas sólo superficialmente, ya que el producto no logra llegar al interior de los cueros, sino que se agota en su superficie. Los cueros así obtenidos no serían adecuados para operaciones de rebajado y no serían estables al ataque de las bacterias.

En particular, con el procedimiento objeto de la presente invención es posible obtener cueros precurtidos con taninos vegetales y que pueden rebajarse.

Además de su coste, el uso de taninos vegetales de precurtido generalmente está limitado por otras razones relacionadas con las características y prestaciones tales como suavidad, color y resistencia a la luz y al calor de

los cueros acabados. De hecho, cantidades elevadas de taninos vegetales, habitualmente necesarios para el precurtido de los cueros, dan lugar a cueros duros, denominados de tipo cartón, de un color que oscila entre el beige y el marrón rojizo oscuro. Debido a esta característica, es imposible obtener cueros precurtidos o curtidos con taninos vegetales y con colores claros o pasteles. Los cueros obtenidos con taninos vegetales también  
5 presentan poca solidez a la luz y al calor. Esto se mide habitualmente con la prueba de envejecimiento con luz artificial ISO 105-B02:1994 - Solidez del color del cuero a la luz: lámpara de xenón. En esta prueba, el cuero que se ha expuesto a la luz y al calor de una lámpara de xenón se compara en una escala de grises con cuero no expuesto y la diferencia de color se expresa en una escala de 1 a 5, que significan respectivamente una ligera tonalidad y una alta tonalidad. Los cueros para automóviles son los que tienen los requisitos de aceptabilidad más  
10 estrictos en cuanto a solidez a la luz, ya que deben cumplir con las especificaciones impuestas por los fabricantes de automóviles que generalmente sólo aceptan cueros con tonalidades de color inferiores a 1 en la escala de grises. Los cueros tratados con taninos vegetales, debido al hecho de que debe usarse una cantidad elevada de los mismos, generalmente no pueden cumplir con este requisito.

15 Para estas necesidades, los cueros precurtidos con aldehídos, especialmente glutaraldehído, o curtidos con cromo, en particular sulfato de cromo básico, son los más versátiles. En particular, desde el punto de vista de las prestaciones, el cromo es el tratamiento que permite obtener mejores cueros.

20 El principal objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita obtener cueros versátiles, tales como los obtenidos a partir de glutaraldehído o cromo, pero sin aldehídos ni donadores de aldehídos ni metales, pero usando taninos vegetales sin tener los efectos negativos conocidos normalmente de estos productos.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento basado en el uso combinado en secuencia de productos no tóxicos y de bajo impacto medioambiental.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que permita la reutilización de los baños de curtido, reduciendo así la carga de sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales de una curtiduría.

### 30 **Sumario de la invención**

Los objetos de la invención son un procedimiento de curtido, productos de precurtido y su uso en el precurtido, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

35 La tecnología objeto de la invención se basa en el uso secuencial de dos sustancias, formuladas adecuadamente, en la etapa de precurtido o, alternativamente, la primera en el precurtido y la segunda dividida entre el precurtido y el curtido. En particular, la invención proporciona el uso, en la etapa de precurtido, de una sustancia a base de un éster catiónico como primer tratamiento. Esto hace que los cueros sean más catiónicos y, por tanto, reactivos frente a una segunda sustancia aniónica que se usará para el tratamiento posterior. Este último tratamiento puede  
40 realizarse ya durante la etapa de precurtido y luego también durante el curtido. La sustancia aniónica se basa en una mezcla de taninos naturales altamente reactivos, dispersos en un agente dispersante, tal como se define a continuación, seleccionado para garantizar la estabilidad y moderar la reactividad del tanino natural que de otro modo no podría usarse para curtir un cuero.

45 El procedimiento permite obtener cueros con mejores características técnicas que las obtenidas con taninos naturales. En consecuencia, los cueros obtenidos tienen prestaciones suficientes para cubrir las necesidades de aplicaciones de alto nivel en los sectores de la automoción, el calzado y la marroquinería. Los cueros así obtenidos son innovadores ya que están libres de glutaraldehído (u otros aldehídos o donadores de aldehídos), cromo (u otros metales) y tienen características organolépticas y mecánicas que hasta ahora no podían obtenerse sin el uso  
50 de los agentes de precurtido mencionados anteriormente y/o taninos vegetales en cantidades tan elevadas que resultan de poco interés desde el punto de vista económico. Con la tecnología propuesta basta con tratar con un 1-3 % de producto catiónico, seguido de un 10-15 % (porcentajes en peso referidos al peso del cuero piquelado) de producto aniónico para obtener cuero con una ST de 70- 75 °C y que por lo tanto pueda resistir la etapa de rebajado. Con el procedimiento según la invención, es posible obtener cueros precurtidos que pueden rebajarse,  
55 incluso usando cantidades relativamente bajas de taninos vegetales en comparación con las cantidades convencionales requeridas, lo que conduce a un menor desperdicio de productos.

60 La tecnología propuesta tiene además una ventaja adicional porque permite la reutilización de los baños de curtido, lo que puede resultar interesante porque puede reducirse la carga de sustancias orgánicas contaminantes presentes en las aguas residuales de la curtiduría. En efecto, determinados productos de precurtido y curtido usados normalmente no permiten una recuperación muy elevada de los baños debido a las impurezas contenidas que aumentarían rápidamente en concentración y que los harían inutilizables, si no en pequeñas cantidades en los baños de curtido. Por otro lado, los baños procedentes del tratamiento con la tecnología propuesta pueden reutilizarse totalmente, consiguiendo un agotamiento eficaz y sin problemas de los cueros obtenidos.  
65

**Descripción del producto catiónico:**

El producto catiónico contiene una sustancia activa que pertenece a la familia de las sales de amonio cuaternario, en particular, un éster cuaternizado de un ácido graso y trietanolamina. El agente cuaternizante normalmente es sulfato de dimetilo, pero pueden usarse otros agentes cuaternizantes. Preferiblemente, el producto catiónico contiene un éster dialquílico de metilsulfato de trietanolamina, en el que el alquilo es lineal o ramificado y tiene de 12 a 24 átomos de carbono, también conocido como metilsulfato de dialquildihidroxiethylamonio o esterquat. Dentro de esta familia, resultan de particular interés las siguientes sustancias:

- metilsulfato de distearoiletilhidroxietilamonio (también conocido como metosulfato de distearoiletilhidroxietilamonio) o metilsulfato de (2-hidroxiethyl)metilbis[2-[(1-oxooctadecil)oxi]ethyl]amonio (también conocido comercialmente como Esterquat 75);

- metilsulfato de distearoiletilhidroxietilamonio mezclado con alcohol cetarílico (también conocido comercialmente como Dehyquat F75);

- metilsulfato de docosaniltrimetilamonio (también conocido como metilsulfato de docosiltrimetilamonio)

Las sustancias activas descritas forman parte de una clase de sustancias no tóxicas y de origen vegetal que se derivan de los ácidos grasos de aceites vegetales, tales como el aceite de colza o el aceite de coco. Estas sustancias se usan normalmente como tensioactivos catiónicos y agentes de acondicionamiento en productos cosméticos, principalmente en champús.

Los iones de amonio cuaternario con sustituyentes de cadena larga tienen características de tensioactivos y por este motivo, dependiendo de los sustituyentes presentes, se usan como detergentes y como biocidas. Se conocen los productos de particular interés para su uso según la invención y generalmente se usan como suavizantes de materiales textiles o acondicionadores del cabello.

Los productos catiónicos anteriores pueden prepararse, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la patente estadounidense 5705663, que se refiere a un procedimiento para la producción y uso de ésteres cuaternizados de ácidos grasos y trietanolamina, preparados a partir de trietanolamina, ácido graso, éster de ácido graso y un agente cuaternizante. Según lo publicado, los ésteres cuaternizados de ácidos grasos y trietanolamina así preparados pueden usarse para producir suavizantes para ropa que tengan un alto contenido activo, sean resistentes a los ciclos de aclarado y particularmente estables en viscosidad durante el almacenamiento.

También se informa del procedimiento de producción, por ejemplo, en el documento estadounidense 2002/0002298, donde se describe un procedimiento para la producción de esterquats, en el que los triglicéridos se transesterifican con alcanolaminas y los ésteres de alcanolamina de ácidos grasos resultantes se cuaternizan posteriormente con haluros de alquilo o sulfatos de dialquilo en presencia de disolventes, caracterizado porque el glicerol liberado durante la transesterificación se elimina de manera continua del equilibrio de la reacción.

Tal como se ha mencionado, estas sustancias se conocen y se usan como tensioactivos y por sus propiedades suavizantes. Se usan principalmente en materiales textiles y cabello. En algunos casos, se sabe que también pueden usarse como suavizantes para cueros acabados, pero exclusivamente como modificadores del tacto para cueros al cromo, como productos para tratar los cueros después del curtido y sólo para conferir suavidad en la etapa de engrosamiento. En ningún caso se ha descrito ya la preparación del cuero para el curtido en la etapa de precurtido, para que sea más reactivo a los productos usados.

Para facilitar su uso en el procedimiento según la invención, el producto de sustancia activa catiónica se formula preferiblemente en una formulación que comprende un disolvente (por ejemplo: agua, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terbutanol, glicerina, alcoholes etoxilados, alcoholes propoxilados, productos de hidroformilación de alquenos o mezclas de los mismos) y aditivos dispersantes compatibles con el agua (por ejemplo: laurilsulfato de sodio, 40 moles de etoxilato de aceite de ricino, sulfosuccinato, monoésteres de oxoalcoholes C12-C14 o mezclas de los mismos). El disolvente y los aditivos dispersantes tienen también la función y la ventaja de mejorar la estabilidad en el tiempo, la facilidad de dispersión en agua y la eficacia.

**Descripción del producto aniónico:**

El producto aniónico puede estar en versión líquida o en versión en polvo. Esta última se obtiene eliminando el agua de la forma líquida, de manera conveniente mediante un procedimiento de secado por pulverización. El producto aniónico en versión líquida deberá incluir preferiblemente los siguientes componentes (partes en peso):

- 1 parte de extractos vegetales de taninos en disolución acuosa preferiblemente al 45-50 % seco

- de 3 a 20 partes de dispersantes

- de 0 a 1 parte de disolventes o estabilizantes

Los extractos vegetales de taninos que pueden usarse para la presente tecnología pueden comprender taninos hidrolizables o condensados, opcionalmente también además de otros taninos vegetales, pero convenientemente son taninos de tipo hidrolizable, especialmente del tipo gálico.

5 Más preferiblemente, se usan los siguientes extractos y sus mezclas:

10 - extracto líquido de tara, obtenido preferiblemente con el siguiente procedimiento: extraer las vainas de tara peruana (*Caesalpinia spinosa*) con etanol (por ejemplo, al 80 % en volumen). El extracto obtenido se elimina del disolvente mediante un procedimiento de separación con agua. El producto obtenido se concentra a vacío para eliminar el agua hasta preferiblemente un 44-46 % de materia seca. El contenido mínimo de sustancias de curtido, según el método ISO14088, preferiblemente es de entre el 96 y el 98 % en base seca.

15 - extracto líquido de agallas chinas, obtenido preferiblemente como el anterior, pero extrayendo agallas chinas, crecimientos naturales producidos a partir de las hojas de la planta de zumaque chino (*Rhus chinensis*), y moliendo. El contenido mínimo de sustancias de curtido, según el método ISO14088, preferiblemente es superior al 98 % en base seca.

20 - extracto líquido de agallas turcas, obtenido preferiblemente como el anterior, pero extrayendo agallas turcas, crecimientos naturales producidos a partir de la corteza de la planta de roble carrasco (*Quercus infectoria*), y moliendo. El contenido mínimo de sustancias de curtido, según el método ISO14088, preferiblemente es superior al 98 % en base seca.

25 - extracto líquido de castaño, obtenido preferiblemente extrayendo madera de castaño (*Castanea sativa*) con agua caliente y concentrándolo a vacío para eliminar el agua hasta preferiblemente un 46-48 % de materia seca. El contenido mínimo de sustancias de curtido, según el método ISO14088, preferiblemente es de entre el 78 y el 80 % en base seca.

30 Los dispersantes que se sugiere usar son preferiblemente polifenoles naturales y sintéticos. Entre los dispersantes naturales, pueden mencionarse a título de ejemplo no limitativo los lignosulfonatos, las vinazas de destilación o mezclas de los mismos.

**Los lignosulfonatos se derivan del procedimiento de producción de celulosa en la industria papelera.**

35 Las vinazas de destilación son residuos procedentes de la destilación de mostos alcohólicos derivados de los procedimientos de fermentación de diversos productos agrícolas que pueden ser uvas, patatas, cereales, melazas de remolacha u otras materias primas azucaradas, tales como las usadas en los procedimientos de producción de bioetanol.

40 Es particularmente conveniente usar extracto líquido sulfitado de quebracho y lignosulfonato de amonio líquido, ambos en disolución acuosa preferiblemente al 45-50 % seco. Entre los dispersantes sintéticos es preferible usar polímeros disulfónicos sulfonados [también definidos como "ácido bencenosulfónico, sal hidroxilmonosódica, productos de reacción con formaldehído y sulfonilbis[fenol], sales de sodio" (n.º CAS. 90218-44-3)], polímeros de naftaleno sulfonados [también definidos como "ácidos naftalenosulfónicos, productos de reacción con formaldehído" (n.º CAS. 91078-68-1)] o mezclas de los mismos. Es particularmente conveniente usar un polímero disulfónico sulfonado líquido, en disolución acuosa al 45-50 % seco.

50 Los disolventes son preferiblemente disolventes polares con efecto estabilizador; ejemplos no limitativos son: glicerina, monopropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, derivados metoxilados, etoxilados y propoxilados de los anteriores, agua o mezclas de los mismos. Particularmente adecuada es una mezcla 50/50 de agua y monopropilenglicol.

**Ejemplos de realización de la tecnología:**

55 **Ejemplo 1:**

**Preparación del producto catiónico.**

En una mezcladora, cargar los siguientes porcentajes en peso en orden:

60	metilsulfato de diesteariletilhidroxietilamonio	44%
	isopropanol	4%
	oxoalcoholes C12-14	2,5%

## ES 2 970 818 T3

Calentar lentamente hasta 45 °C durante 30', comenzar a agitar, luego añadir la siguiente agua 4 veces:

agua	49,5%
------	-------

5 Mantener la agitación durante 60 minutos y comprobar si hay grumos. El aspecto del producto a 20 °C y 35 °C es el de una pasta de color blanco marfil, al 10 % en agua parece una emulsión semitransparente - semilechosa. El producto catiónico así formulado puede usarse en un porcentaje en peso respecto al peso del cuero en piquel desde el 0,5 hasta el 7 %, preferiblemente desde el 1 hasta el 4 %, de manera conveniente desde el 2 hasta el 3 %.

### 10 **Ejemplo 2:**

Preparación del producto aniónico en forma líquida. Los componentes indicados a continuación deben añadirse convenientemente en el orden mostrado en una mezcladora adecuada para la homogeneización a temperatura ambiente. Los porcentajes son en peso:

15

dispersantes, disoluciones acuosas al 45-50 % seco:

- polímero disulfónico sulfonado	63,3%
- polímero de naftaleno sulfonado	18%

20

extractos vegetales de taninos, disoluciones acuosas al 45-50 % seco:

- extracto líquido de agallas chinas	2,6%
- extracto líquido de agallas turcas	4,4%

disolvente:

- agua y monopropilenglicol 50/50	11,7%
-----------------------------------	-------

### 25 **Ejemplo 3:**

#### **Preparación del producto aniónico en forma de polvo.**

30 Alimentar el atomizador con el producto líquido preparado tal como se describe en el ejemplo 2. Mantener el flujo de alimentación del producto líquido y la temperatura del aire que entra en la cámara de atomización de modo que la temperatura del aire que sale sea de  $90 \pm 2$  °C. Como alternativa al atomizador, pueden usarse otros tipos de evaporadores, tales como liofilizadores, evaporadores de atomización a vacío, evaporadores de película descendente con sistema de raspado de sólidos. Se requieren aproximadamente 2,4 kg de producto líquido para obtener 1 kg de producto en polvo. El producto aniónico en forma de polvo así producido puede usarse convenientemente en un porcentaje en peso con respecto al peso del cuero en piquel desde el 8 hasta el 25 %, preferiblemente desde el 12 hasta el 20 %, de manera razonable desde el 15 hasta el 18 %.

35

### **Ejemplo 4:**

40 A continuación, se muestra una receta para el precurtido de cueros en un tambor de la curtiduría experimental usando la tecnología descrita. Los porcentajes de los productos que van a usarse se refieren al peso del cuero en piquel cargado en el tambor, que también corresponde al peso de la tripa.

45

Cargar en el tambor:

1) dos mitades (medias pieles de vaca) en piquel, cuya materia prima era de origen francés, grosor de desde 1,8 hasta 2,0 mm, peso total de las dos mitades 17,3 kg, pH de las pieles 3,0-3,1

50

2) si es necesario, añadir el agua residual del precurtido anterior para reducir la COD, hacer funcionar el tambor durante 30 minutos, drenar

3) añadir (50 %) 8,65 kg de disolución acuosa de NaCl al 8 % (densidad 7°Bé)

55

4) centrifugar el tambor durante 20 minutos

5) añadir (2 %) 346 g del producto catiónico descrito en el ejemplo 1, centrifugar durante 2 horas

## ES 2 970 818 T3

6) añadir (15 %) 2,595 kg del producto aniónico en forma de polvo descrito en el ejemplo 3, centrifugar de manera continua durante 2 horas y en las 10 horas siguientes centrifugar durante 10 minutos y esperar 30 minutos a temperatura ambiente de 20-25 °C, luego otras 2 horas de rotación continua a 38 °C

- 5 7) añadir (50 %) 8,65 kg de agua a 38 °C
- 8) centrifugar el tambor durante 20 minutos
- 9) drenar el baño
- 10 10) lavar añadiendo (200 %) 34,6 kg de agua a temperatura ambiente
- 11) drenar el baño y los cueros
- 15 12) dejar reposar los cueros sobre un soporte durante 24 horas
- 13) la ST es de 72 °C
- 14) prensar los cueros precurtidos para eliminar el exceso de agua
- 20 15) rebajar los cueros hasta un grosor de entre 1,1 y 1,2 mm.

Los cueros rebajados volverán a curtirse con una receta convencional que normalmente también se usa con cueros precurtidos con glutaraldehído. El curtido de nuevo convencional incluye una mezcla variable de taninos naturales, tales como vaina de tara (*Caesalpinia spinosa*) en polvo, taninos sintéticos tales como polímeros disulfónicos, posiblemente también con polímeros acrílicos. En la misma etapa de curtido de nuevo, los cueros también se tiñen con tintes ácidos a base de anilina. Posteriormente, los cueros se engrasan usando grasas sulfatadas normalmente naturales. Después de esta etapa, los cueros se secan y se pasan a las siguientes etapas de acabado y corte.

- 30 El baño drenado después del precurtido (etapa 9) puede recuperarse (posible etapa 2) de manera más eficaz de lo que normalmente puede hacerse después de un curtido de nuevo clásico en el que esta etapa no tiene ninguna ventaja particular. De hecho, el agua residual (etapa 9), que normalmente tiene valores de COD (demanda química de oxígeno) de aproximadamente 80.000 mg/l, si se usa en la etapa 2 del precurtido posterior, ya que contiene sustancias orgánicas particularmente reactivas en el cuero en piquel, reduce eficazmente su contenido de CDO y, por tanto, puede drenarse a 12.000 - 15.000 mg/l de COD. Este es un aspecto ventajoso desde el punto de vista del impacto medioambiental del procedimiento de curtido del cuero con esta tecnología.
- 35

### **Ejemplo 5:**

- 40 - Se procede como en el ejemplo 4, pero usando un 2% del producto catiónico descrito en el ejemplo 1 y un 18% del producto aniónico en forma de polvo descrito en el ejemplo 3, ST = 74 °C

### **Ejemplo 6:**

- 45 - Se procede como en el ejemplo 4, pero usando un 1 % del producto catiónico descrito en el ejemplo 1 y un 18% del producto aniónico en forma de polvo descrito en el ejemplo 3, ST = 73 °C

### **Ejemplo 7:**

- 50 - Se procede como en el ejemplo 4, pero usando un 3% del producto catiónico descrito en el ejemplo 1 y un 15% del producto aniónico en forma de polvo descrito en el ejemplo 3, ST = 72 °C

### **Ejemplo 8:**

- 55 - Se procede como en el ejemplo 4, pero usando un 3% del producto catiónico descrito en el ejemplo 1 y un 20% del producto aniónico en forma de polvo descrito en el ejemplo 3, ST = 75 °C

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el curtido de cueros que comprende una etapa de precurtido y una etapa de curtido, caracterizado porque en dicha etapa de precurtido los cueros se tratan con un agente activo catiónico que comprende un éster cuaternizado de un ácido graso y trietanolamina, o mezclas de los mismos y, posteriormente, con un agente activo aniónico que comprende extractos vegetales de taninos y un dispersante natural o sintético seleccionado del grupo que consiste en lignosulfonatos, vinazas de destilación, polímeros disulfónicos sulfonados, polímeros de naftaleno sulfonados o mezclas de los mismos, para obtener cueros con una temperatura de contracción (ST), medida según el método convencional ISO 3380:2015, de al menos 65 °C, y en el que dichas etapas de precurtido y curtido no incluyen un tratamiento con aldehídos o compuestos donadores de aldehído y/o con sales metálicas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de curtido comprende un tratamiento de los cueros precurtidos con un agente activo aniónico que tiene una naturaleza química correspondiente a la usada en la etapa de precurtido.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho agente activo catiónico es una disolución que comprende un éster dialquílico de metilsulfato de trietanolamina en el que el alquilo es un grupo lineal o ramificado que tiene desde 12 hasta 24 átomos de carbono.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho agente activo catiónico es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metilsulfato de diestearoiletilhidroxietilamonio (Esterquat 75), una mezcla de metilsulfato de diestearoiletilhidroxietilamonio con alcohol cetearílico (Dehydraquart F75) y metilsulfato de docosaniltrimetilamonio y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicho agente activo catiónico es una disolución que comprende un disolvente seleccionado del grupo que consiste en agua, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terbutanol, glicerina, alcoholes etoxilados, alcoholes propoxilados, productos de hidroformilación de alquenos o mezclas de los mismos y aditivos dispersantes opcionales seleccionado del grupo que consiste en laurilsulfato de sodio, aceite de ricino etoxilado (40 moles), sulfosuccinato, monoésteres de oxoalcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> o mezclas de los mismos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicho agente activo aniónico comprende taninos hidrolizables del tipo gálico, preferiblemente un extracto seleccionado del grupo que consiste en extracto líquido de tara, extracto líquido de agallas chinas, extracto líquido de agallas turcas y extracto líquido de castaño o mezclas de los mismos.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en dicho agente activo aniónico, el dispersante se selecciona de extracto líquido sulfitado de quebracho y lignosulfonato de amonio líquido.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en dicho agente activo aniónico, el dispersante se selecciona de "ácido bencenosulfónico, hidróxi-, sal monosódica, productos de reacción con formaldehído y sulfonilbis(fenol), sales de sodio" (n.º CAS 90718-44-3) y "ácidos naftalenosulfónicos, productos de reacción con formaldehído" (n.º CAS 97078-68-1) y mezclas de los mismos.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho agente activo aniónico comprende extractos vegetales de taninos y dichos dispersantes en una razón de desde 1:3 hasta 1:20, en un disolvente polar, expresándose dicha razón como la razón en peso entre una disolución al 45-50 % de extracto vegetal y dispersante.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho disolvente polar se selecciona del grupo que consiste en glicerina, monopropilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, derivados metoxilados, etoxilados o propoxilados de los mismos, agua y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de curtido comprende el uso, como agentes de curtido, de taninos naturales, preferiblemente vaina de tara, opcionalmente en combinación con taninos sintéticos, preferiblemente polímeros disulfónicos y opcionalmente polímeros acrílicos.
12. Composición de un agente activo aniónico, para el precurtido de cueros, que comprende un extracto vegetal de tanino o una mezcla del mismo y un dispersante natural o sintético, seleccionado del grupo que consiste en lignosulfonatos, vinazas de destilación, polímeros disulfónicos sulfonados, polímeros de naftaleno sulfonados o mezclas de los mismos.

- 5
13. Composición según la reivindicación 12, caracterizada porque dicho extracto vegetal de tanino es un extracto seleccionado del grupo que consiste en extracto líquido de tara, extracto líquido de agallas chinas, extracto líquido de agallas turcas, extracto líquido de castaño y mezclas de los mismos.
- 10
14. Composición según la reivindicación 12 o 13, caracterizada porque comprende un dispersante sintético seleccionado de "ácido bencenosulfónico, hidrox-, sal monosódica, productos de reacción con formaldehído y sulfonilbis(fenol), sales monosódicas" y "ácidos naftalenosulfónicos, productos de reacción con formaldehído" o mezclas de los mismos.
- 15
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que dicho extracto vegetal de tanino y dicho dispersante están en una razón en peso de desde 1:3 hasta 1:20, expresándose dicha razón como una razón en peso de una disolución compuesta por el 45-50 % de extracto vegetal y dispersante.
- 20
16. Uso de un agente activo catiónico que comprende un éster cuaternizado de un ácido graso y trietanolamina para el tratamiento de precurtido de cueros.
17. Cueros curtidos sustancialmente libres de aldehídos, compuestos donadores de aldehído y/o sales metálicas que se derivan del curtido o precurtido, que pueden obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.