



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 864**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06830144 .9**

96 Fecha de presentación : **27.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1954840**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Tratamiento del cuero y agente.**

30 Prioridad: **29.11.2005 CH 1896/05**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.08.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.08.2010

73 Titular/es: **TFL Ledertechnik GmbH
Im Schwarzenbach 2
79576 Weil am Rhein, DE**

72 Inventor/es: **Strijbos, Leonardus**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 343 864 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

Tratamiento del cuero y agente.

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para reducir la formación de Cr(VI) en cueros curtidos con sales de Cr(III) tratando el cuero con ácido D-isoascórbico, el uso de ácido D-isoascórbico para reducir la formación de Cr(VI) en cueros curtidos con cromo y una composición que comprende por lo menos un tensoactivo y ácido D-isoascórbico.

10 Para el curtido de cuero se utilizan grandes cantidades de sales de cromo(III). Sin embargo, dependiendo de la forma con la que se lleva a cabo el proceso, se forma en el curso de el curtido, en los procesos de curtido de etapas múltiples, cantidades críticas de compuestos de Cr(VI) solubles que se conoce son tóxicos y se consideran también alérgenos y carcinógenos.

15 Debido a que los compuestos Cr(VI), en contraste con los compuestos de Cr(III), son fácilmente absorbidos por el cuerpo vía la piel, se permite que los compuestos de Cr(VI) estén presentes en artículos básicos solo en cantidades muy pequeñas.

20 Aquí, puede citarse como artículos básicos en particular tejido de vestir y calzado (por ejemplo, chaquetas, chalecos, faldas, pantalones, sombreros, bufandas, guantes, calzado bajo, sandalias, botas), cubriciones para asientos y asientos de automóviles, revestimiento para salpicaderos, volante de dirección, tejado y puertas de vehículos, y accesorios (por ejemplo, mochilas y bolsas de mano).

25 Debido a que el curtido de cueros hasta la fecha se lleva a cabo todavía predominantemente con sales de Cr(III), existe necesidad de resolver el problema de la formación de compuestos de Cr(VI) en la producción y uso de artículos de cuero. La formación de compuestos de Cr(VI) en la producción de cuero se debe a la acción de agentes oxidantes, por ejemplo oxígeno atmosférico, y los agentes utilizados para la producción de cuero. Por otra parte, se conoce que los compuestos de Cr(VI) se forman también durante el uso de artículos de cuero, por ejemplo guantes de trabajo. En la literatura se cita la transpiración como una causa posible de esto.

30 Por consiguiente la formación de Cr(VI) debe evitarse en la producción de cuero de por sí y en artículos de cuero completamente acabados utilizando auxiliares que contrarresten la oxidación de sales de Cr(III). Estos agentes pueden ser aquellos que son familiares bajo los términos funcionales antioxidantes, secuestradores de radical libre, estabilizadores de luz, quenchedores y absorbedores de UV.

35 En la publicación "Formation, Prevention & Determination of Cr(VI) in Leather" septiembre 2000, publicada por UNIDO (United Nations Industrial Development Organization) bajo el número de proyecto US/RAS/92/120, se resume hasta el año 2000 inclusive literatura sobre el objeto de la formación de Cr(VI). Se da también información respecto a como la formación de compuestos de Cr(VI) podría evitarse en la producción de cuero. Así pues se menciona utilizar tanto como sea posible aceites no naturales como agentes de engrase, debido a que estas grasas y aceites insaturados tienden a formar radicales libres bajo la influencia de luz y estos radicales libres pueden oxidar Cr(III) a Cr(VI).

45 La descripción de DE 198 60 610 A1 apunta exactamente en esta dirección puesto que propone el uso de agentes de engrase a los que se ha adicionado por lo menos un antioxidante. Por ejemplo se citan como posibles antioxidantes ácido ascórbico, derivados de bisfenol, carotenoides, ácido gálico y lecitina. En estos ejemplos los antioxidantes actualmente utilizados no se mencionan.

Una desventaja de este procedimiento es que el antioxidante debe medirse con respecto a cantidad y su compatibilidad con el agente de engrase y además se limita al proceso de producción y en este a la etapa o etapas de engrase.

50 La patente DE 100 28 142 A1 propone el uso de una dispersión que contiene antioxidante. Los miembros de los fenoles estéricamente impedidos clásicos tales como 2,2'-metileno-bis(2,6-di-ter-butilfenol), se citan como antioxidantes posibles. Debido a que estos no son solubles en agua, se utilizan como un constituyente de dispersiones acuosas. Las dispersiones se utilizan durante las etapas de piquelado y/o curtido, o deben adicionarse al licor de curtido no mas tarde que hacia el final del curtido.

60 El ácido gálico ya citado como un posible antioxidante en la DE 198 60 610 A1 se propone en la DE 100 31 548 A1 para estabilizar cueros curtidos con sales de Cr(III), puesto que se dice afecta la estabilización efectiva de Cr(III) sin afectar de modo adverso las características de prestación. Se propone también utilizar ácido gálico en combinación con agentes reductores o en combinación con los secuestradores de radical, tal como vitamina C y E, fenoles estéricamente impedidos o aminas. El ácido gálico, también en la forma de sus sales, puede utilizarse en todas las etapas de la producción de cuero, pero de preferencia en lugar de agentes de curtido vegetales en el curso del recurtido.

65 La WO 02/000942 combina el Cr(III) de estabilización con la sustitución de agentes de recurtido vegetales. Se propone el empleo de productos de hidrólisis de agentes de recurtido vegetales en el curso del recurtido para estabilización de cueros curtidos con sales de Cr(III). Los productos de hidrólisis se dice que tienen mejor eficacia con respecto a la estabilización de Cr(III) en combinación con mejor plenitud y colorabilidad del cuero finalmente producido que es el caso con uso directo de agentes de curtido vegetales.

ES 2 343 864 T3

Se sabe que el ácido L-ascórbico se descompone y se vuelve descolorido bajo la acción de la luz y/o calor. A partir de nuevas investigaciones se sabe que el tratamiento de cueros teñidos con sales de Cr(III) con ácido L-ascórbico conduce a decoloraciones rojizas sustanciales e indeseadas con el envejecimiento de los cueros. Las soluciones acuosas de ácido L-ascórbico inicialmente incoloras, por ejemplo concentración del 10%, exhiben decoloraciones de amarilleo sustancial a temperatura ambiente después de 3 semanas. Con el calentamiento a 100°C este efecto se encuentra después de solo 24 horas.

Fue objeto del presente invento el proporcionar un agente para la estabilización de Cr(III) y reducir la cantidad de Cr(VI) en cueros curtidos con cromo, que pueda adicionarse en cualquier etapa de la producción de cuero después del curtido con sales de Cr(III), en particular en la última etapa de lavado del acabado húmedo. Esto significa también que el agente no está ligado a una combinación relacionada con el proceso, por ejemplo a un agente de curtido o agente de engrase. Así pues se evitan las desventajas que surgen de la medición necesaria con respecto a la concentración y compatibilidad mutua de las sustancias que han de combinarse. Además, los agentes deben ser apropiados para el tratamiento posterior efectivo de los artículos de cuero (en particular prendas de vestir y zapatos) con el fin de eliminar los compuestos de Cr(VI) presentes, y por tanto contrarrestar la destrucción de estos artículos debido a las reservas sobre las áreas de salud. Los cueros tratados con el agente deben ser adicionalmente estables al envejecimiento y no deben conducir a decoloración.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que el ácido D-isoascórbico (ácido eritórbico), un isómero óptico de la vitamina C o ácido L-ascórbico, es relevantemente apropiado como un agente para estabilizar cuero curtido con sales de Cr(III), si bien el ácido D-isoascórbico es aún menos estable al envejecimiento que el ácido L-ascórbico y tiende a proporcionar amarronamiento, soluciones coloreadas en la prueba de envejecimiento. El ácido D-isoascórbico es aún muy económico con respecto al agente y el tratamiento.

El presente invento se refiere en primer lugar a un procedimiento para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI) en cueros teñidos con sales de Cr(III), caracterizado porque después del curtido, se deja que actúe en licor acuoso sobre el cuero por lo menos 0,8% en peso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales, basado en el peso raspado del cuero.

Un cuero curtido con cromo tratado de conformidad con el invento con ácido D-isoascórbico tiene, de preferencia, un contenido de Cr(VI) inferior a 3 mg/kg, basado en la sustancia en seco de un cuero que es inicialmente secado al aire y subsiguientemente tratado con calor durante 72 horas a 100°C. 3 mg de Cr(VI) por kg de sustancia seca corresponde al límite de detección para Cr(VI) para una determinación de Cr(VI) llevada a cabo de conformidad con DIN 53314, probándose la muestra de cuero en el estado molturado para cromato. El tratamiento durante 72 horas a 100°C tiene por objeto estimular las influencias climáticas y otras relacionadas con la aplicación que puedan promover la formación de compuestos de Cr(VI) durante un período relativamente largo (envejecimiento acelerado).

Con el fin de obtener o quedar por debajo del límite de detección de 3 mg de Cr(VI) por kg de sustancia seca de conformidad con el envejecimiento acelerado antes descrito, se adiciona al licor una cantidad de por lo menos 0,8, de preferencia por lo menos 1,0, mas preferentemente por lo menos 1,2 y particularmente de preferencia por lo menos 1,5% en peso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales. La cantidad de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales puede ser de hasta el 10% en peso o mas, siendo un límite superior preferido el 8% en peso y particularmente de preferencia el 6% en peso, basado en el peso del cuero raspado.

En principio, después del curtido con sales de Cr(III) puede adicionarse al licor en cualquier punto deseado en el procesado ulterior ácido D-isoascórbico o una de sus sales para proporcionar el cuero acabado, por ejemplo el recurtido, engrase y la tinción, o etapas de lavado intermedias.

La adición del agente puede efectuarse en proporciones de diferentes etapas del proceso y/o etapas de lavado o de preferencia mediante una simple adición en una de las etapas. La adición mas simple, mas eficaz y por consiguiente también preferida se efectúa al final del tratamiento en húmedo (también designado como "terminación en húmedo"), o sea después de la fijación del lavado final o de un cuero finalmente acabado.

En caso de que ácido D-isoascórbico o una de sus sales se adicione en una de las etapas de lavado, la extensión del licor de la etapa de lavado debe ser de alrededor de 50-150% de agua y la temperatura del agua debe ser, convenientemente, de 15 a 30°C, de preferencia 20-25°C. Un tiempo de contacto conveniente a dichas temperaturas debe ser de alrededor de 30 minutos, puesto que de este modo se obtienen muy buenos resultados.

El ácido D-isoascórbico como un agente puede utilizarse *per se* o en forma de sus sales acuosolubles, por ejemplo como sales de amonio o metal alcalino. Ejemplos de metales alcalino son litio, sodio y potasio. Ejemplos de amonio son NH_4^+ y metil-, etil-, propil-, butil-, hidroxietil-, dimetil-, dietil-, dihidroxietil-, trimetil-, trietil- y trihidroxietilamonio.

Se prefiere particularmente el uso de isoascorbato sódico.

El ácido D-isoascórbico y las sales citadas son ventajosamente sólidos solubles en agua. El ácido D-isoascórbico o una de sus sales se puede adicionar, por consiguiente, directamente como sólido o en forma formulada al licor. Los constituyentes de formulación posibles para una formulación que sea sólida a temperatura ambiente son tensoactivos,

ES 2 343 864 T3

agentes estandarizados y auxiliares. Una formulación sólida de esta índole puede utilizarse también en forma de sus soluciones o concentrados, de preferencia a base de agua.

Estas formulaciones sólidas contienen el ácido D-isoascórbico o una de sus sales convenientemente en una cantidad del 20 al 90% en peso, basado en la composición total.

Ejemplos de agentes de estandarización inertes son principalmente sales acuosolubles, en particular sales de metal alcalino y de amonio de ácidos inorgánicos u orgánicos. Cationes de metal alcalino y amonio apropiados se han citado antes. Aniones apropiados de ácidos son cloruro, sulfato, bisulfato, carbonato, bicarbonato, formato, acetato, malonato y oxalato. Un agente de normalización particularmente preferido es sulfato sódico. También es posible utilizar mezclas de agentes de normalización.

Se conoce una variedad considerable de tensoactivos. Estos pueden ser tensoactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos.

Los tensoactivos zwitteriónicos pueden ser óxidos amínicos, imidazolin carboxilatos, betainas o ácidos aminocarboxílicos.

Tensoactivos no iónicos son, por ejemplo polioxi-alquileo, en particular polioxietileno y/o polioxi-propileno, ésteres, éteres y tioéteres de ácidos grasos, alcoholes grasos y tioles de cadena larga, que contienen de media de preferencia 2 a 100 unidades de oxaalquileo. En general, son etoxilatos, o sea etoxilatos de alcohol graso, etoxilatos de oxo alcohol y etoxilatos de ácido graso. Otros ejemplos son poliaductos de óxido de propileno/óxido de etileno, poliglicósidos de alquilo, alquilolamidas de ácido graso y oxietilatos de alquilolamida de ácido graso.

Tensoactivos catiónicos son, por ejemplo sales de amonio con radicales de hidrocarburo de cadena larga con enlace de N con grupos de alquilo inferior o grupos hidroxialquilo opcionalmente enlazados al átomo de N.

Los tensoactivos aniónicos pueden ser compuestos orgánicos que tengan un grupo ácido como un radical hidrofílico y un radical hidrocarbúrico opcionalmente interrumpido por heteroátomos del grupo constituido por S, NR y de preferencia O como un radical hidrofóbico, siendo posible que el radical hidrofóbico contenga de 8 a 50 átomos de carbono y de preferencia de 8 a 30 y opcionalmente heteroátomos. Ácidos apropiados son, por ejemplo, ácidos fosfónicos, ácido fosfonoso, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, monosulfatos, mono- y difosfatos y de preferencia ácidos carboxílicos. Los ácidos se utilizan, generalmente, en forma neutralizada, por ejemplo como sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de amonio. Ejemplos de sales son litio, sodio, potasio, amonio, metilamonio, etilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trimetilamonio, trietilamonio o mono-, di- o trietanol amonio. Se prefieren ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos y sus sales.

Entre los tensoactivos aniónicos han probado ser particularmente útiles en el tratamiento del cuero ácidos acilamidocarboxílicos o ácidos sulfónicos C₈-C₃₀, ácidos carboxílicos de éter de alquilo o alqueno C₈-C₂₄ o ácidos carboxílicos de éter mono- o di-alquilo o alqueno C₄-C₂₄, de preferencia de di-alquilo C₄-C₂₄.

Los ácidos acilamidocarboxílicos se encuentran en el comercio. Estos son de preferencia ácidos acilamido-carboxílicos C₈-C₂₂ y particularmente, de preferencia, ácidos acilamidocarboxílicos C₁₀-C₂₀. El radical acilo es de preferencia alquil- o alquenoil-CO. Los ácidos amidocarboxílicos contienen, de preferencia, 2 a 6 átomos de carbono, y particularmente, de preferencia 2 a 4, y un grupo amino enlazado en la posición β y particularmente en la posición α respecto al grupo carboxilo. El grupo amino puede ser alquilado, por ejemplo con alquilo C₁-C₄, tal como metilo o etilo. El uso de sarcósidos, que son asimismo preferidos de conformidad con el invento, se ha establecido en el tratamiento de cuero. Ejemplos conocidos son N-oleolisarcosina, N-estearoisarcosina, N-lauroisarcosina y N-isononanoisarcosina. Otros ejemplos de ácidos acilamidocarboxílicos conocidos son ácido amidoetil-N-(2-hidroxietil)ainopropiónico de ácido graso, metilco-coilaurina, metiloleoilaurina, ácido N-lauroil-etilen-diaminotriacético y ácido N-cocoil-L-glutámico. Los ácidos acilamidocarboxílicos se utilizan generalmente en forma neutralizada, por ejemplo como sales de metal alcalino o amonio, tal como sodio, potasio, amonio o sales de mono-, di- o trietanolamonio.

Son asimismo tensoactivos conocidos los ácidos etercarboxílicos. Los ácidos etercarboxílicos pueden corresponder a la fórmula general R₁-O[CH(R₂)CH₂-O]_x-C_yH_{2y}-COOH, en donde R₁ denota alquilo o alquenoil C₈-C₂₄ lineal o ramificado, de preferencia alquilo C₈-C₂₂ o alquenoil C₈-C₂₂, o mono- o di-alquilarilo C₄-C₂₄, de preferencia di-alquilarilo C₄-C₁₂, R₂ representa, H, metilo o etilo,

x denota un número de 1 a 20 e

y denota un número de 1 a 6 y de preferencia 1 a 4.

R₁ como alquilo y alquenoil contiene, de preferencia 12 a 22 átomos de C y particularmente, de preferencia de 12 a 18. Unos pocos ejemplos son dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y oleilo. El grupo alquilo o grupos alquilo en el radical alcarilo contiene o contienen de preferencia 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos son butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo y dodecilo.

R₂ representa, de preferencia, metilo y particularmente de preferencia hidrógeno.

ES 2 343 864 T3

En la fórmula, x representa de preferencia un número de 1 a 12 y particularmente, de preferencia, de 1,5 a 8.

En la fórmula, y representa, de preferencia, los números 1 o 3 y particularmente, de preferencia, 1.

5 Puede utilizarse también una mezcla de tensoactivos diferentes.

Se utiliza de preferencia tensoactivos no ionogénicos y/o aniónicos.

10 Tensoactivos aniónicos preferidos son alquilbencen-sulfonatos y ácidos etercarboxílicos.

Tensoactivos no ionogénicos utilizados de preferencia son ésteres de polioxipropileno.

15 En adición a tensoactivos y opcionalmente agentes de normalización inertes, pueden adicionarse también auxiliares. Auxiliares se entiende que significan, por ejemplo, antioxidantes, secuestradores de radical libre, absorbedores UV, estabilizadores de la luz, agentes quelantes, lactosuero o almidón modificado, como se conocen a partir del arte anterior. De preferencia no se utilizan auxiliares para la aplicación en el licor.

20 Las formulaciones sólidas son en general particularmente convenientes puesto que pueden extraerse fácilmente de los contenedores y dosificarse, en donde no existe necesidad de limpieza complicada de los contenedores. Además las formulaciones sólidas tienen la ventaja de que son generalmente estables durante mas tiempo en el almacenamiento que las formulaciones líquidas.

25 El invento se refiere además, por consiguiente, a un procedimiento que se caracteriza porque el ácido D-isoascórbico se adiciona al licor en forma de una composición que comprende ácido D-isoascórbico o una de sus sales, por lo menos un tensoactivo y opcionalmente un agente de normalización inerte y/o un auxiliar como una formulación sólida, o dicha formulación sólida en forma de sus soluciones o concentrados sustancialmente a base de agua.

30 Se prefiere para uso en licores composiciones sólidas no acuosas, o sea formulaciones sólidas que comprendan los componentes a), b) y opcionalmente c), pero suministradas con un auxiliar.

35 Por consiguiente el invento se refiere además a un procedimiento en donde se adiciona el ácido D-isoascórbico al licor en forma de una composición sólida, que comprende

a) ácido D-isoascórbico o una de sus sales,

b) por lo menos un tensoactivo y

c) opcionalmente un agente de normalización inerte.

40 El componente a) puede estar presente en una cantidad de 20 a 90, de preferencia de 25 a 65% en peso.

45 El tensoactivo b) puede estar presente en una cantidad de 1 a 20, e preferencia 5 a 15% en peso. Un agente de normalización c) puede estar presente en una cantidad de 9 a 80, de preferencia 28 a 70% en peso. Los porcentajes en peso suman el 100% en peso.

Una composición sólida muy particularmente preferida comprende

50 a) 35 a 50% en peso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales,

b) 5 a 10% en peso de un tensoactivo o una mezcla de tensoactivo

c) 45 a 60% en peso de un agente de normalización inerte, sumando los porcentajes en peso el 100% en peso.

55 Una formulación sólida de esta índole puede prepararse combinando simplemente y mezclando los componentes individuales, el tensoactivo o la mezcla de tensoactivos, siendo utilizados convenientemente en forma de polvo.

60 Con la adición de agua y opcionalmente disolventes orgánicos pueden prepararse a partir de estas formulaciones sólidas soluciones y concentrados a base de agua.

65 El ácido D-isoascórbico o una de sus sales es también apropiado de forma excepcional como un agente para el tratamiento subsiguiente de cuero ya completamente acabado curtido con sales de Cr(III), y artículos básicos producidos con estos, para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI). El tratamiento posterior puede servir para prevención puesto que se sabe que los compuestos de Cr(VI) se forman también durante el uso de los artículos de cuero. Sin embargo, en particular, el tratamiento posterior sirve para prevenir el daño que puede surgir como resultado de encontrarse contenidos de Cr(VI) excesivamente altos en las pieles de cuero que han de utilizarse para ulterior procesado, pero también en artículos de cuero ya acabados, y previniendo de este modo ulterior uso o comercialización.

ES 2 343 864 T3

Otra modalidad del procedimiento de conformidad con el invento es por consiguiente un proceso para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI) en un artículo finalmente acabado producido completamente o parcialmente a partir de cuero curtido con sales de Cr(III), caracterizado porque el cuero o las partes de cuero se pone o ponen en contacto con una solución sustancialmente acuosa conteniendo ácido D-isoascórbico o una de sus sales y dicha solución se deja que actúe sobre el cuero.

Las composiciones pueden aplicarse, por ejemplo, a la superficie de los artículos, por ejemplo mediante rodillo o pulverización, o el artículo puede sumergirse en formulaciones líquidas o se deja de éstas actúen sobre el artículo. La concentración efectiva, en cuanto a las formulaciones concierne, de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales en la solución debe ser de por lo menos 0,8, de preferencia por lo menos 1,2, particularmente de preferencia por lo menos 2%, basado en la solución.

Las composiciones a base de agua pueden contener adicionalmente de forma conveniente disolventes orgánicos acuosolubles, por ejemplo alcoholes, tal como metanol, etano, propanol o isopropanol, si han de utilizarse, por ejemplo, como composiciones rociables.

Los agentes que en principio son apropiados para el tratamiento son las formulaciones sólidas descritas antes, disueltas en agua y con adición de un disolvente orgánico.

Un agente de esta índole apropiado para un proceso de tratamiento posterior de conformidad con el invento es por tanto una composición a base de agua y conteniendo ácido D-isoascórbico o una de sus sales, un tensoactivo, un disolvente orgánico y opcionalmente un agente de normalización y/o un auxiliar.

Por consiguiente el invento se refiere además a un agente para uso para el tratamiento posterior de un artículo producido completa o parcialmente a partir de cuero curtido con sales de Cr(III), en forma de una composición que comprende

- d) ácido D-isoascórbico o una de sus sales,
- e) por lo menos un tensoactivo,
- f) agua,
- g) un disolvente orgánico y
- h) opcionalmente un agente de normalización inerte y/o auxiliar.

Los tensoactivos ya descritos antes, como un componente individual o como una mezcla de tensoactivos, son apropiados como un tensoactivo. Los agentes de normalización ya descritos antes son apropiados como un agente de normalización opcional. Los auxiliares antes citados son apropiados como auxiliares opcionales. Con el fin de estabilizar una composición acuosa de conformidad con el invento para fines de almacenamiento el pH de la composición debe también comprobarse y, de ser apropiado, ajustarlo a pH de por lo menos 6 o superior mediante, por ejemplo, la adición de álcali. Para fines de almacenamiento es también conveniente envasar las composiciones acuosas en una forma hermética protegida de la luz.

Como disolvente orgánico se utiliza de preferencia alcoholes, en particular etanol y propanol.

Con el fin de obtener un efecto suficiente una solución acuosa debe tener por lo menos una concentración del 2% de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales.

En una modalidad práctica, una formulación sólida conteniendo ácido D-isoascórbico o una de sus sales y un tensoactivo o una mezcla tensoactiva se prepara antes del uso con agua y un alcohol para proporcionar una formulación acuosa y rociable y luego se rocía sobre las partes del artículo deseadas.

Como ya se ha indicado, estas soluciones son apropiadas en particular para el tratamiento posterior de artículos para los que cabe esperar contacto con la piel intensivo y/o prolongado, por ejemplo guantes de trabajo. Aún cuando no fuese detectable inicialmente de forma directa contenido de Cr(VI) elevado en estos artículos, podría esperarse un aumento en el contenido de Cr(VI) con una duración en aumento del uso. Un tratamiento posterior con las soluciones acuosas descritas previamente antes de utilizarse un artículo por primera vez y a ciertos intervalos de tiempo durante el uso puede ser ventajoso, por consiguiente, como una medida preventiva.

Contenidos excesivamente altos de Cr(VI) pueden reducirse de modo efectivo de modo que no se excedan los límites especificados. Así pues, se encuentra disponible un agente postratamiento efectivo que es apropiado en particular para el tratamiento de artículos de cuero en la producción de los cuales se ha dado poca atención o ninguna a la formación de Cr(VI).

ES 2 343 864 T3

El invento se refiere también al uso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales como tal o como un constituyente de una formulación líquida o sólida para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI) en cueros curtidos con sales de Cr(III).

5 El uso, de conformidad con el invento, de ácido D-isoascórbico demuestra ser efectivo, de simple aplicación y económico, sin decoloración de los cueros tratados y artículos finales y sin observarse detrimento de las propiedades del cuero.

10 Los ejemplos que siguen explican el invento con más detalle.

Ejemplos

15 Para los dos ejemplos que siguen se eligieron dos fórmulas diferentes para la producción de guantes de seguridad a partir de cuero dividido. Para los ejemplos 1 y 2, en cada caso se utilizaron agentes de engrase que representan una combinación de un agente de engrase natural y uno sintético, teniendo el agente de engrase natural del ejemplo 2 proporciones superiores de radicales insaturados.

20 Se utilizaron los productos comerciales siguientes de TFL Ledertechnik GmbH:

- 25 Borron[®] SAF (detergente a base de alquil éter sulfato),
- Chromopol[®] UFB/W (combinación de agentes de engrase naturales y sintéticos),
- 25 Chromopol[®] SG (agente de engrase natural),
- Sellatan[®] RL fl. (agente de curtido aromático sintético),
- 30 Coripol[®] MK (combinación de agentes de engrase naturales y sintéticos).

Ejemplo 1

35 El ejemplo 1 ilustra la comparación entre ácido ascórbico y ácido D-isoascórbico, que se utilizaron en cada caso como agentes en la misma concentración, ambos en forma pulverulenta pura directa (agentes A y B) y en forma formulada como formulación sólida pulverulenta (agentes C y D) en procesos de lavado final comparativos (final húmedo) en la producción de un curtido de guantes.

40 Se utilizaron como material de partida muestras de un cuero dividido de ganado vacuno curtido al cromo (wet blue). El curtido al cromo se raspó hasta un espesor de 1,0-1,1 cm y se procesó luego para dar un cuero de guantes de seguridad. Los porcentajes indicados se basan en el peso raspado. La Tabla 1a reproduce el proceso de producción y los agentes utilizados para esta finalidad en forma de tabla.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 343 864 T3

TABLA 1a

Proceso	[%]		Tiempo [min]	pH
Lavado	300	agua, 35_C		
	0.3	Borron ^o SAF	30	
Neutralización	150	water, 35_C		
Retenido/ engrasado	1.5	bicarbonato sódico	30	
	4	Chromopol ^o UFB/W		
	1.5	Bicarbonato sódico	60	6.8
	6	Sellatan ^o RL l'quido	30	
	100	agua, 50_C		
	6	Coripol ^o MK		
	4	Chromopol ^o UFB/W	60	
	1	ácido fórmico, 85%	10	
	1.5	ácido fórmico, 85%	10	
	1.5	ácido fórmico, 85%	20	3.6
lavado	300	agua, 25_C	10	
Lavado con:	150	agua, 25_C		
Agente A	1.5	ácido L-ascórbico 100% (polvo)	30	3.2
Agente B	1.5	ácido D-isoascórbico 100% (polvo)	30	3.3
Agente C	2.0	ácido L-ascórbico 40% (form.en polvo)	30	3.4
Agente C	3.0	ácido L-ascórbico 40% (form.en polvo)	30	3.5
Agente D	2.0	ácido D-isoascórbico 40% (form.en polvo)	30	3.4
Agente D	3.0	ácido D-isoascórbico 40% (form.en polvo)	30	3.5

El agente D es una formulación sólida de conformidad con el invento que tiene una composición (100% en peso) constituida por:

- 53% en peso de agente normalizado,
- 2% en peso de alquilbencensulfonato sódico,
- 5% en peso de alcohol graso C₁₈ etoxilado,
- 40% en peso de ácido D-isoascórbico

El agente C difiere del agente D solo por el uso del 40% en peso de ácido L-ascórbico en lugar de ácido D-isoascórbico.

Los cueros lavados se completan luego (se disponen sobre caballetes durante la noche, se secan al aire, se acondicionan, replantean y batanan). En el caso de cueros completados de este modo el contenido de Cr(VI) se determinó de conformidad con DIN 53314, sometándose un grupo comparativo a envejecimiento artificial mediante tratamiento durante tres días a 100°C de conformidad con EN ISO 17228. La finalidad de esta norma es obtener información respecto a como el color de la superficie del cuero, pero también el propio cuero, cambia con el tiempo como resultado del envejecimiento e influencias ambientales (amarilleo). Los resultados se muestran en la Tabla 1b.

ES 2 343 864 T3

TABLA 1b

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimiento Cr(VI)	Tinción sin envejecimiento	Envejecimiento artificial Cr(VI)	Envejecimiento artificial tinción
Agente A (1.5%)	1.5%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	Tinte beige/verduzco+rojo
Agente B (1.5%)	1.5%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	beige/verduzco
Agente C (2%)	0.8%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	beige/verduzco
Agente C (3%)	1.2%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	Tinte beige/verduzco + rojo
Agente D (2%)	0.8%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	beige/verduzco
Agente D (3%)	1.2%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	beige/verduzco

En el grupo comparativo aún después del envejecimiento artificial (72 h a 100°C), no pudo hallarse aumento en el contenido de Cr(VI) por encima del límite de detección. Si bien fue detectable en todas las muestras el ligero “amarilleamiento” esperado, o sea un ligero cambio en el tono, las muestras tratadas con los agentes conteniendo ácido L-ascórbico A y C tuvieron adicionalmente una ligera tinción roja (solo a la concentración superior en el caso del agente C), mientras que los agentes conteniendo ácido D-isoascórbico B y D probaron ser de color estable.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 ilustra una vez más una comparación entre ácido ascórbico y ácido D-isoascórbico, que se utilizaron como agentes C y D en diferentes concentraciones en forma de formulación en procesos de lavado final comparativos (final húmedo) en la producción de un cuero de guantes, siendo idénticos al ejemplo 1 los agentes C y D.

De nuevo se utilizaron como material de partida muestras de un cuero dividido curtido al cromo (wet blue). El cuero curtido al cromo se raspó hasta un espesor de 1,0-1,1 cm y luego se procesó para dar un cuero para guantes de seguridad. Los porcentajes expuestos se basan en el peso raspado. La tabla 2a reproduce el proceso de producción y los agentes utilizados para esta finalidad en la Tabla 2a. Es una fórmula modificada comparada con el ejemplo 1 sustancialmente en que se llevó a cabo adicionalmente un recurtido al Cr(III).

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 343 864 T3

TABLA 2a

Proceso	[%]		Tiempo[min]	pH
Recurtido de Cr	300	agua, 35 °C		
	4	chromo, basicidad 33%	120	3.3
Lavado	300	agua, 35 °C	10	
Neutralización	150	agua, 35 °C		
Recurtido/	1	bicarbonato sódico	30	
	4	Chromopol® SG		
	2	bicarbonato sódico	60	6.3
	6	Sellatan® RL fl.	60	
	1	ácido fórmico, 85%	10	
	1	ácido fórmico, 85%	20	3.6
Lavado	300	agua, 50 °C	10	
Engrase	100	agua, 50 °C		
	1	amoníaco	10	
	6	Coripol® MK		
	4	Chromopol® SG	60	
	1	ácido fórmico, 85%	10	
	1	ácido fórmico, 85%	20	3.5
Lavado	300	agua, 25 °C	10	
Lavado con:	150	agua, 25 °C		
Sin/con agente		Véase detalles en tablas 2b, c, d	30	

Los cueros lavados se completan luego (se disponen sobre caballetes durante la noche, se secan al aire, se acondicionan, replantean y batanan). En el caso de cueros completados de este modo, una vez de nuevo, el contenido de Cr(VI) se determinó de conformidad con DIN 53314, sometiéndose un grupo comparativo a envejecimiento artificial mediante tratamiento durante tres días a 100°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2b:

TABLA 2b

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimiento Cr(VI)	Tintin sin envejecimiento	Envejecimiento artificial Cr(VI)	envejecimiento artificial tintin
ninguno	-----	< 3ppm	blanco/beige	18.8	blanco/verduzco
Agente D (1%)	0.4%	< 3ppm	blanco/beige	10.1 ppm	blanco/verduzco
Agente D (2%)	0.8%	< 3ppm	blanco/beige	8.4 ppm	blanco/verduzco
Agente D (3%)	1.2%	< 3ppm	blanco/beige	< 3ppm	blanco/verduzco

Sin la adición de un agente se encontró, después del envejecimiento artificial, un aumento sustancial en el contenido de Cr(VI). De conformidad con los resultados se requiere una cierta concentración mínima del agente de conformidad con el invento con el fin de que el contenido de Cr(VI) caiga por debajo del límite de detección. En los ejemplos citados se obtiene el logro de una cantidad efectiva de alrededor de 0,9-1,2% del ácido D-isoascórbico y por tanto se alcanza alrededor de la misma efectividad que con el ácido L-ascórbico.

ES 2 343 864 T3

Se repitió el ejemplo 2. Los detalles se muestran en la Tabla 2c que sigue:

TABLA 2c

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimiento Cr(VI)	Envejecimiento artificial Cr(VI)
ninguno	----	< 3ppm	11.3
Agente C (3%)	1.2%	< 3ppm	< 3ppm
Agente D (3%)	1.2%	< 3ppm	< 3ppm
Agente D (3%)	1.2%	< 3ppm	< 3ppm

En cada caso se utilizó para el agente D, ácido D-isoascórbico de otro fabricante. En ambos casos, como previamente, una cantidad efectiva del 1,2% de ácido D-isoascórbico fue suficiente para reducir el valor por debajo del límite de detección. Se encontró de nuevo la efectividad comparable de los agentes C y D.

Se repitió otra vez el ejemplo 2. Los detalles y resultados se muestran en la Tabla 2d que sigue:

TABLA 2d

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimiento Cr(VI)	Envejecimiento artificial Cr(VI)
ninguno	----	< 3ppm	24,5
Agente D (3%)	1.2%	< 3ppm	< 3ppm
Agente D (4%)	1.6%	< 3ppm	< 3ppm
Agente D (6%)	2,4%	< 3ppm	< 3ppm

En este experimento, también, una cantidad efectiva de 1,2% de ácido D-isoascórbico fue suficiente para reducir los valores Cr(VI) después del envejecimiento artificial a valores inferiores al límite de detección.

Ejemplo 3

Este ejemplo fue idéntico al ejemplo 2 con respecto a los agentes utilizados y se refiere al proceso para la producción de cuero. En contraste al ejemplo 2, en el proceso último en húmedo final, la duración para que actúe el agente sobre el cuero se incrementó de 30 a 60 minutos.

Los detalles se resumen en la tabla 3a:

TABLA 3a

Proceso	[%]		Tiempo [min]	pH
Recurtido de Cr	300	agua, 35_C		
	4	Cromo basicidad 33%	120	3.3
Lavado	300	agua, 35_C	10	
Neutralización	150	agua, 35_C		
Recurtido/	1	Bicarbonato sódico	30	
...y etc.		...como en el ejemplo 2		
Lavado	300	agua, 50_C	10	
engrase	100	agua, 50_C		
...y etc.		...como en el ejemplo 2		
Lavado	300	agua, 25_C	10	
Lavado	150	agua, 25_C		
Sin/con agente		Ver detalles en tabla 3	60	

ES 2 343 864 T3

Los cueros lavados se completan luego (se disponen sobre caballetes durante la noche, se secan al aire, se acondicionan, replantean y batanan). En el caso de cueros completados de este modo, una vez de nuevo, el contenido de Cr(VI) se determinó de conformidad con DIN 53314, sometiéndose un grupo comparativo a envejecimiento artificial mediante tratamiento durante tres días a 100°C. Los resultados se muestran en la Tabla 3b:

TABLA 3b

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimientoCr(VI)	Envejecimiento artificialCr(VI)
ninguno	-----	< 3ppm	19.8
Agente A (0.5%)	0.5%	< 3ppm	< 3ppm
Agente A (1.0%)	1.0%	< 3ppm	< 3ppm
Agente D (2.0%)	0.8%	< 3ppm	10.2ppm
Agente D (3.0%)	1.2%	< 3ppm	< 3ppm

Los resultados del envejecimiento artificial confirman que se requiere una concentración mínima del agente de conformidad con el invento con el fin de que el contenido de Cr(VI) caiga por debajo del límite de detección. El ácido D-isoascórbico muestra una tendencia a ser algo menos efectivo que el ácido L-ascórbico, en donde la diferencia ha de considerarse como ligera. El tiempo de contacto de los agentes en la etapa de final en húmedo es dos veces más prolongado en comparación con los ejemplos precedentes y evidentemente no conduce a mejora adicional.

En resumen puede decirse con respecto a los ejemplos 2 y 3 que inicialmente no puede encontrarse Cr(VI) en cantidades medibles en cueros que fueron curtidos con sales de Cr(III) y producidos con procesos modernos. Aún si se llevase a cabo un intento para forzar el aumento de la formación de Cr(VI) directamente mediante el proceso de producción en donde se produjo el recurtido adicional con Cr(III), y el agente de engrase también tuviese fracciones insaturadas, el intento no tendría éxito. Sin embargo todos los ejemplos muestran un aumento sustancial en el contenido de Cr(VI) por encima del límite de detección después de envejecimiento acelerado artificial. Este es también el caso del ejemplo 1, si bien aquí, en contraste a los ejemplos 2 y 3 no se llevó a cabo recurtido con Cr(III).

Sin embargo, la aplicación y manipulación muy simple de ácido D-isoascórbico mediante la adición en el proceso de lavado final del acabado en húmedo demostró ser un medio muy efectivo de reducir la cantidad de Cr(VI) en ambos casos del proceso.

Ejemplo 4

Este ejemplo se refiere al tratamiento posterior de un artículo conteniendo cuero que contiene cuero curtido con Cr(III), en donde Cr(VI) se encontró por encima del límite de detección de 3 mg/kg de sustancia seca. Este artículo fue una pieza en bruto de cuero punzonado ya teñido, por ejemplo apropiado para fabricación de guantes de seguridad o zapatos de cuero.

Para el tratamiento posterior se utilizó una solución concentrada que comprende 10% en peso de ácido D-isoascórbico, 1% en peso de tensoactivo, 5% en peso de isopropanol, 84% en peso de agua, en conjunto el 100% en peso como agente E, y 10% en peso de ácido L-ascórbico, 1% en peso de tensoactivo, 5% en peso de isopropanol, 84% en peso de agua, en conjunto el 100% en peso como agente F, diluido con agua hasta una extensión que estuvo presente en cada caso una solución concentrada al 2%. El pH fue de 3,2 para la solución concentrada al 2%.

Varias muestras se rociaron brevemente en cada caso dos veces, una vez con el agente E y una vez con el agente F (rociado brevemente, dejando secar parcialmente, rociando de nuevo brevemente). El contenido de Cr(VI) se determinó para una muestra sin tratar y las muestras tratadas antes y después del envejecimiento acelerado artificial (3 días a 100°C). Los valores medidos se muestra en la Tabla 4:

TABLA 4

Agente	Efectividad antioxidante	Sin envejecimientoCr(VI)	Envejecimiento artificialCr(VI)
ninguno	-----	< 3ppm	27,8
Agente E (2%)	2%	< 3ppm	< 3ppm
Agente F (2%)	2%	< 3ppm	< 3ppm

ES 2 343 864 T3

Antes del envejecimiento artificial la muestra de cuero tuvo un contenido de Cr(VI) justo detectable, el cual no obstante aumentó hasta un valor sustancialmente por encima del límite de detección como un resultado del envejecimiento artificial. El contenido de Cr(VI) excesivamente alto pudo reducirse por debajo del límite de detección con ácido L-ascórbico y con ácido D-isoascórbico.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI) en cueros curtidos con sales de Cr(III), **carac-**
terizado porque, después del curtido, por lo menos 0,8% en peso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales se
deja que actúe sobre el cuero en licor acuoso, basado en el peso raspado del cuero.

10 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido D-isoascórbico se adi-
ciona al licor en forma de una composición que comprende ácido D-isoascórbico o una de sus sales, por lo menos
un tensoactivo y opcionalmente un agente de normalización inerte y/o un auxiliar como una formulación sólida, o se
adiciona dicha formulación sólida en forma de sus soluciones o concentrados sustancialmente a base de agua.

15 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizado** porque el ácido D-isoascórbico se adi-
ciona al licor en forma de una composición sólida que comprende

- 15 a) ácido D-isoascórbico o una de sus sales,
- b) por lo menos un tensoactivo, y
- 20 c) opcionalmente un agente de normalización inerte.

25 4. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, **caracterizado** porque el ácido D-isoascórbico se adi-
ciona al licor en forma de una composición sólida que comprende

- 25 a) 20 a 90% en peso de ácido D-isoascórbico o de una de sus sales,
 - b) 1 a 20% en peso de un tensoactivo o de una mezcla de tensoactivos y
 - 30 c) 9 a 80% en peso de un relleno inerte,
- sumando los porcentajes en peso el 100% en peso.

35 5. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el ácido D-
isoascórbico se adiciona al licor al final del acabado en húmedo y se deja que actúe sobre el cuero curtido al cromo
durante por lo menos 30 minutos.

40 6. Procedimiento para reducir la cantidad de compuestos de Cr(VI) en un artículo finalmente acabado que se
produjo completa o parcialmente a partir de cuero curtido con sales de Cr(III), **caracterizado** porque el cuero o
las partes de cuero se pone o ponen en contacto con una solución sustancialmente acuosa que contiene ácido D-
isoascórbico o una de sus sales y se deja que dicha solución actúe sobre el cuero.

45 7. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, **caracterizado** porque el ácido D-isoascórbico se utiliza
en forma de una composición sustancialmente acuosa que comprende

- d) ácido D-isoascórbico o una de sus sales,
- e) por lo menos un tensoactivo,
- 50 f) agua,
- g) un disolvente orgánico y,
- 55 h) opcionalmente un agente de normalización inerte y/o auxiliar.

8. Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se utiliza
isoascorbato sódico como la sal de ácido D-isoascórbico.

60 9. Uso de ácido D-isoascórbico o una de sus sales como tales o como un constituyente de una formulación líquida
o sólida para inhibir la formación de, o reducir la cantidad de, compuestos de Cr(VI) en cueros curtidos con sales de
Cr(III).

65