

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 351**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/18** (2006.01)

**C14C 3/08** (2006.01)

**C08G 69/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2019 E 19186489 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2021 EP 3597778**

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

30 Prioridad:

**18.07.2018 IT 201800007303**

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

**04.11.2021**

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 2 874 351 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 Sector de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de productos sin cromo como agentes de curtido, a formulaciones de curtido acuosas que los comprenden y a un procedimiento para curtir pieles de animales, que utiliza estas formulaciones.

10

Estado de la técnica anterior

Se sabe que los tratamientos de curtido de pieles de animales se pueden clasificar según los agentes de curtido utilizados. En particular, se encuentran disponibles procedimientos de curtido con taninos vegetales o sintéticos, utilizados desde la antigüedad, así como procedimientos que utilizan agentes de curtido basados en compuestos de cromo trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ). Este tipo de curtido es, con diferencia, el más extendido gracias a su sencillez, rapidez, capacidad de adaptación a todo tipo de pieles y bajo coste.

15

Sin embargo, los procedimientos de curtido que utilizan cromo también son motivo de gran preocupación, debido a la toxicidad y la seguridad ambiental de los agentes de curtido que contienen compuestos de cromo trivalente.

20

Es debido a esto que la industria del curtido apuesta desde hace mucho tiempo por identificar nuevos posibles agentes de curtido como sustitutos del cromo trivalente, que ofrezcan mayores garantías de seguridad para el medioambiente y de salud para los operarios del sector y, al mismo tiempo, posean buenas características curtientes.

25

La Patente US4,126,413 da a conocer, por ejemplo, un procedimiento de curtido de pieles de animales en el que se utiliza, como agente de curtido, un compuesto policarboxílico que ha reaccionado para producir un éster parcial, un uretano o una amida, pero siempre con un compuesto de cromo trivalente. En esta publicación de patente, no se da a conocer ni se sugiere la utilización del compuesto policarboxílico solo, sin cromo trivalente, como el único agente de curtido.

30

Además, en el sector del tratamiento de pieles de animales, se conoce la utilización de composiciones poliméricas para su aplicación superficial sobre cueros ya curtidos, con el fin de proporcionar un acabado superficial; sin embargo, no se dan a conocer para su utilización como agentes de curtido únicos en las fases de curtido del cuero.

35

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

40

La Patente WO 98/38340 y las Patentes US3,408,221 y US5,558,675 dan a conocer también procedimientos para tratar el cuero, que comprenden una etapa de acabado con poliuretanos o poliesteramidas.

45

Los procedimientos para la preparación de poliamidas que comprenden unidades aminoalcohólicas y unidades dicarboxílicas se dan a conocer, por ejemplo, en la Patente US3,240,715 y en la Patente US2008/0045689, en las que no se hace referencia a la utilización de las poliamidas obtenidas como agentes de curtido.

El problema de identificar productos completamente libres de cromo trivalente que se puedan utilizar con buenos resultados como agentes de curtido, con cualquier tipo de piel de animal, sigue sin resolverse.

50

Características de la invención

Ahora, el solicitante de la presente invención ha descubierto un producto útil como agente de curtido que supera los problemas señalados anteriormente, cuyas características esenciales se especifican en la primera de las reivindicaciones adjuntas, mientras que otras características importantes del mismo se especifican en las reivindicaciones dependientes de la misma.

55

Además de la utilización del producto definido a continuación como agente de curtido, otro objetivo de la presente invención son formulaciones de curtido acuosas que comprenden el agente de curtido mencionado anteriormente y procedimientos de precurtido o curtido de pieles de animales que comprenden la aplicación de las formulaciones mencionadas anteriormente sobre pieles.

60

Una ventaja en la utilización del producto de la presente invención como agente de curtido, según la presente invención, consiste en que se puede utilizar como el único agente de curtido para pieles de animales de cualquier tipo, sin necesidad de utilizar también, al mismo tiempo, agentes de curtido que comprendan compuestos de cromo trivalentes.

65

El agente de curtido, según la presente invención, se puede formular únicamente con agua, por lo tanto, tiene un bajo impacto medioambiental y, de hecho, puede sustituir a los agentes de curtido de cromo utilizados hasta hoy que, tal como se ha explicado anteriormente, no son sostenibles desde los puntos de vista ecológico y toxicológico.

5 Una ventaja fundamental adicional del agente de curtido de la presente invención es, por lo tanto, su sostenibilidad medioambiental y la mejora de la seguridad y, más en general, la mejora de las condiciones de trabajo de los operarios de este sector.

10 Por lo tanto, el agente de curtido, según la presente invención, se puede utilizar para pieles de cualquier tipo, destinadas a la fabricación de cualquier tipo de artículos, entre los que se incluyen, por ejemplo, artículos sanitarios para niños y para personas alérgicas, o artículos para su utilización en espacios reducidos, tal como el habitáculo del coche. De hecho, 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.

15 Además, al mismo tiempo, las pieles curtidas con el agente de curtido, según la presente invención, tienen características excelentes de ligereza y suavidad.

Otras ventajas y características de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, no limitativa, de algunas realizaciones de la misma.

#### 20 Descripción detallada de la invención

El producto para su utilización como agente de curtido de pieles, según la presente invención, es el producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico que comprende desde 2 hasta 6 átomos de carbono, con una proporción molar de dietanolamina con respecto al ácido dicarboxílico comprendida entre 1,8:1 y 2,2:1. Más preferentemente, dicha proporción utilizada entre la dietanolamina y el ácido dicarboxílico es de 2 ( $\pm 0,1$ ):1 ( $\pm 0,1$ ).

30 Preferentemente, el ácido dicarboxílico de la presente invención es un ácido dicarboxílico alifático lineal. Más preferentemente, el ácido dicarboxílico utilizado para la preparación del agente de curtido, según la presente invención, se selecciona entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.

En un primer aspecto preferente de la presente invención, la reacción entre la dietanolamina y el ácido dicarboxílico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 60 °C y 90 °C. En un segundo aspecto preferente de la presente invención, la reacción entre la dietanolamina y el ácido dicarboxílico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 °C y 160 °C.

40 La reacción entre la dietanolamina y el ácido dicarboxílico se lleva a cabo, preferentemente, bajo un flujo de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, o al vacío. En general, la reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica.

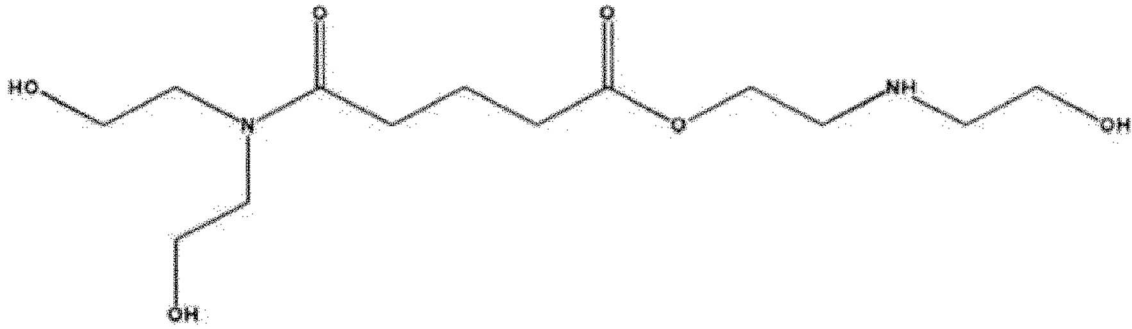
La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente adecuado. Se puede utilizar la misma dietanolamina como disolvente para la reacción.

45 Además, la reacción se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de un catalizador.

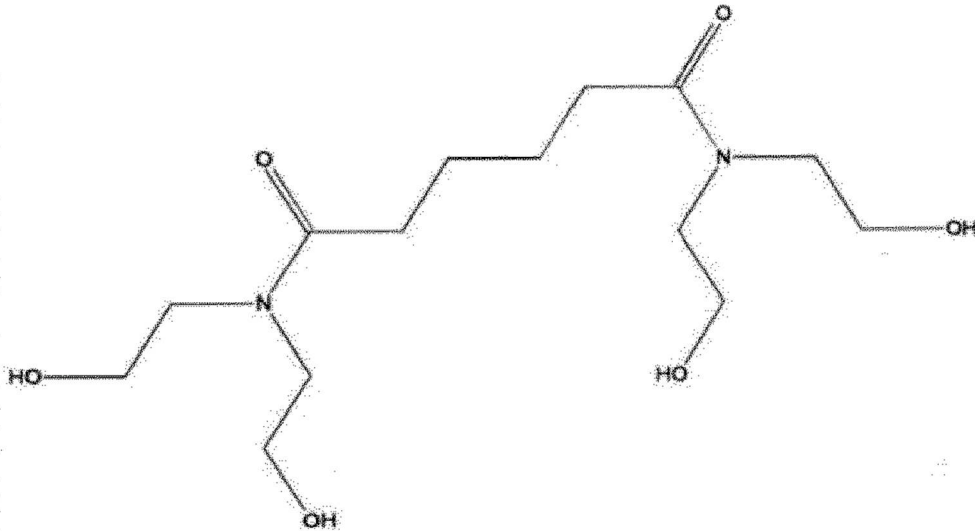
La progresión de la reacción entre la dietanolamina y el ácido dicarboxílico se controla gracias a la destilación de agua, a temperatura sustancialmente constante, que indica el progreso de la polimerización. Al final de la polimerización, se observa un aumento de temperatura.

50 Según una realización de la presente invención, el producto que se puede obtener a partir de la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico consiste en una mezcla de ésteres, amidas, poliésteres, poliamidas, poliesteramidas, poliesteramidoéteres.

55 En un aspecto de la presente invención, el producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido glutárico comprende 5-[bis(2-hidroxietil)amino]-5-oxo-pentanoato de 2-[(2-hidroxietil)amino]etilo, que tiene la siguiente fórmula:



5 En un aspecto adicional de la presente invención, el producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido adípico comprende  $N',N',N'',N''$ -tetrakis(2-hidroxiethyl)-hexanodiamida, que tiene la siguiente fórmula:



10 La caracterización analítica del producto que se puede obtener mediante la reacción descrita anteriormente se puede llevar a cabo mediante procedimientos analíticos conocidos en el sector, por ejemplo, mediante análisis ESI-MS, espectroscopía de RMN y de FT-IR.

15 La presente invención se refiere también a una formulación acuosa que comprende, como agente de curtido, como mínimo, un producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico que comprende desde 2 hasta 6 átomos de carbono, con una proporción molar de dietanolamina con respecto al ácido dicarboxílico comprendida entre 1,8:1 y 2,2:1, formulado con agua, por ejemplo, en una proporción en peso de agente de curtido:agua comprendida entre 2:3 y 1:1. La formulación de curtido de la presente invención puede comprender, además, uno o más adyuvantes, vehículos y/o aditivos aceptables para su utilización en el sector del  
 20 curtido; cualquier experto en la materia puede, sin ningún esfuerzo, seleccionar uno o más adyuvantes, vehículos y/o aditivos para añadir en la presente formulación para formular el agente de curtido. En un aspecto particularmente preferente de la presente invención, la formulación de curtido de la presente invención comprende, como el único agente de curtido, como mínimo, un producto tal como el que se ha definido anteriormente, y agua.

25 Según la presente invención, la formulación de curtido para pieles de animales que comprende, como agente de curtido, el producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido glutárico tiene, preferentemente, una proporción en peso de agente de curtido:agua de, aproximadamente, 1:1.

30 La formulación de curtido para pieles de animales que comprende, como agente de curtido, el producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido adípico tiene, preferentemente, una proporción en peso de agente de curtido:agua de, aproximadamente, 2:3.

35 Según otro aspecto, la presente invención se refiere a procedimientos de precurtido y/o curtido y/o recurtido de las pieles en los que se utiliza una formulación acuosa de un agente de curtido que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico que comprende desde 2 hasta 6 átomos de carbono y que tiene las características mencionadas anteriormente.

En un procedimiento de precurtido o recurtido, la formulación acuosa del agente curtido, según la presente invención, se utiliza sobre pieles curtidas previamente o sobre pieles que, posteriormente, van a ser curtidas con agentes de curtido de origen mineral o sobre pieles curtidas previamente o que, posteriormente, van a ser curtidas con agentes de curtido basados en taninos catéquicos o pirogálicos.

5 El procedimiento de precurtido de pieles de animales, según la presente invención, comprende, preferentemente, las siguientes etapas:

- 10 a. formación de una solución acuosa del agente de curtido, según la formulación acuosa descrita anteriormente;
- b. introducción de la solución acuosa de curtido y de las pieles curtidas en un recipiente para operaciones de curtido (tambor), en el que la cantidad de agente de curtido está comprendida entre el 1 % y el 10 %, preferentemente, entre el 2 % y el 8 % en peso, aproximadamente, con respecto al peso de las pieles curtidas;
- c. operación de rotación del recipiente de curtido (tambor), hasta completar la absorción de la solución de curtido;
- 15 d. posible adición de taninos naturales y/o sintéticos, en una cantidad comprendida entre el 2 % y el 8 % en peso con respecto a las pieles curtidas;
- e. operación de rotación del recipiente de curtido (tambor), hasta completar la absorción;
- f. acidificación con ácidos carboxílicos hasta un pH comprendido entre 3,0 y 5,0;
- g. descarga de las pieles del tambor;
- 20 h. prensado;
- i. división; y
- j. afeitado.

Preferentemente, la velocidad de rotación del tambor en el procedimiento de curtido, según la presente invención, está comprendida entre 4 y 12 rpm.

25 En un procedimiento de curtido, según la presente invención, las pieles se preparan normalmente a partir de la piel cruda mediante las operaciones habituales de enverdecimiento ("greening"), depilación, calcinación, laminado ("skiving"), agrietamiento, descalcificación, maceración y desengrasado.

30 Un procedimiento de curtido de pieles de animales, según la presente invención, comprende, preferentemente, las siguientes etapas:

- 35 A. formación de una solución acuosa del agente de curtido, según la formulación acuosa descrita anteriormente;
- B. introducción de la solución de curtido y de las pieles curtidas, es decir, de las pieles procedentes de la fase de precurtido o de la fase de decapado en un recipiente de curtido (tambor), en el que la cantidad de agente de curtido está comprendida entre el 1 % y el 20 % en peso, preferentemente, entre el 2 % y el 14 % en peso, aproximadamente, con respecto a las pieles curtidas;
- C. operación de rotación del recipiente de curtido (tambor), hasta completar la absorción de la solución acuosa de curtido;
- 40 D. posible adición de aditivos de engrasado y/o colorantes, por ejemplo, anilina;
- E. acidificación con ácidos carboxílicos hasta un pH comprendido entre 3,0 y 5,0;
- F. descarga de las pieles del tambor;
- G. prensado; y
- 45 H. secado.

En la etapa a. del procedimiento de precurtido y en la etapa A. del procedimiento de curtido de pieles de animales de la presente invención, la proporción en peso entre el agente de curtido y el agua está comprendida, preferentemente, entre 2:3 y 1:1.

50 Preferentemente, la velocidad de rotación del tambor en el procedimiento de curtido, según la presente invención, está comprendida entre 4 y 16 rpm.

En una realización alternativa del procedimiento curtido, el agente de curtido, según la presente invención, se añade al tambor en pequeñas dosis, hasta alcanzar la cantidad especificada anteriormente con referencia al peso de las pieles.

El procedimiento de curtido con el agente de curtido, según la presente invención, se sometió a ensayo en el curtido de pieles de oveja y cabra, pieles de vaca y pieles exóticas. Las pieles curtidas eran sólidas, suaves y ligeras. El color de las pieles era blanco.

60 A continuación, la presente invención se ilustrará con referencia al siguiente ejemplo no limitativo.

#### Ejemplo 1

65 Se añadió lentamente, con agitación, ácido adípico (132 g) en un matraz que contenía dietanolamina (220 g). Una vez que se alcanzó una disolución completa, la mezcla de reacción se calentó a 120 °C. A continuación, se

estableció una corriente de nitrógeno y, posteriormente, se calentó la mezcla de reacción, ajustándose a una temperatura de 160 °C. A la temperatura de 148 °C, se destiló el agua. Después de 6 horas de destilación, la temperatura llegó lentamente hasta 160 °C. A continuación, se redujo la temperatura hasta 100 °C, se añadieron, aproximadamente, 100 ml de agua y se detuvo la corriente de nitrógeno. Una vez enfriado, se comprobó el residuo seco con un balance térmico a 110 °C y el pH que oscilaba entre 6,8 y 7,2.

5

Se analizó el producto obtenido de este modo mediante ESI-MS con un equipo LC/MSD Trap VL, de Agilent Technologies, mediante espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C con un espectrofotómetro NMR Bruker Advance 400, equipado con una sonda multinuclear indirecta que tiene un gradiente en el eje z, y mediante espectroscopia de FT-IR, después de la eliminación del agua, con un espectrómetro Perkin Elmer 2000 en un disco de NaCl.

10

La presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a una realización preferente de la misma. Pueden existir otras realizaciones preferentes, todas incluidas en el mismo núcleo de la presente invención y cubiertas por el alcance de protección de las reivindicaciones que se describen a continuación.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización, como agente de curtido para pieles de animales, de un producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, **caracterizada por que** en dicha reacción se utiliza una proporción molar de dietanolamina con respecto al ácido dicarboxílico comprendida entre 1,8:1 y 2,2:1.
- 10 2. Utilización, según la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicho ácido dicarboxílico es un ácido dicarboxílico lineal alifático.
3. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** dicho ácido dicarboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico.
- 15 4. Utilización, según la reivindicación 3, **caracterizada por que** dicho producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido glutárico comprende 5-[bis(2-hidroxietil)amino]-5-oxo-pentanoato de 2-[(2-hidroxietil)amino]etilo.
- 20 5. Utilización, según la reivindicación 3, **caracterizada por que** dicho producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con el ácido adípico comprende  $N^1, N^1, N^6, N^6$ -tetrakis(2-hidroxietil)-hexanodiamida.
6. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho producto se utiliza como el único agente de curtido de pieles de animales en procedimientos de curtido blanco en húmedo.
- 25 7. Formulación de curtido para pieles de animales que comprende, como agente de curtido, un producto que se puede obtener mediante la reacción de la dietanolamina con un ácido dicarboxílico que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, con una proporción molar de dietanolamina con respecto al ácido dicarboxílico comprendida entre 1,8:1 y 2,2:1, y agua.
- 30 8. Formulación de curtido para pieles de animales, según la reivindicación 7, que comprende, como agente de curtido, el producto, según la reivindicación 5, y agua en una proporción en peso de 1:1.
9. Formulación de curtido para pieles de animales, según la reivindicación 7, que comprende, como agente de curtido, el producto, según la reivindicación 6, y agua en una proporción en peso de 2:3.
- 35 10. Procedimiento de precurtido o curtido de pieles de animales, que comprende una etapa de aplicar a dichas pieles una formulación de curtido, según cualquiera de las reivindicaciones 7-9.
- 40 11. Procedimiento de precurtido o curtido, según la reivindicación 10, en el que dicha formulación de curtido se aplica a dichas pieles en una cantidad de agente de curtido comprendida entre el 1 % y el 20 % en peso con respecto al peso de las pieles que se van a someter al proceso de curtido, y comprendida entre el 2 % y el 8 % en peso con respecto al peso de las pieles que se van a someter al proceso de precurtido.