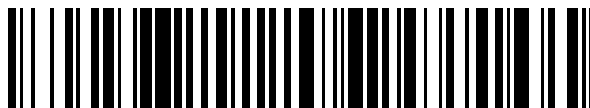


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 883**

21 Número de solicitud: 201101051

51 Int. Cl.:

**C14C 3/08** (2006.01)

**C14C 3/18** (2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**27.09.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.04.2013**

Fecha de la concesión:

**12.02.2014**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**19.02.2014**

73 Titular/es:

**INESCOP INSTITUTO TECNOLÓGICO DE  
CALZADO Y CONEXAS (100.0%)  
POL. IND. CAMPO ALTO. APDO. CORREOS 253  
03600 ELDA (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**SEGARRA ORERO, Vicente;  
ORGILÉS BARCELÓ, César;  
MARTÍNEZ SÁNCHEZ, Miguel Angel;  
FERRE PALACIOS, Joaquín;  
ROIG ORTS, Mercedes y  
RIQUELME MARTÍNEZ, Esther**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ-PACHECO, Aurelio**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE CURTICIÓN, RECURTICIÓN Y ACONDICIONAMIENTO FINAL DE  
PIELES MEDIANTE OXAZOLIDINA E.**

57 Resumen:

Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, basado en la utilización de oxazolidina E (5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano) como curtiente principal combinado con curtientes sintéticos o vegetales y el tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído libre de las pieles, por reacción del mismo con sulfato de hidroxilamina, dando un compuesto soluble que se elimina por lavado, permitiendo obtener pieles de color blanco, inodoras, con buenas resistencias físicas, con un grano fino y con una adecuada suavidad, blandura, plenitud y flexibilidad, que cumplen los estándares de calidad recomendados para la fabricación de diferentes artículos de piel.

ES 2 400 883 B1

PROCEDIMIENTO DE CURTICIÓN, RECURTICIÓN Y ACONDICIONAMIENTO FINAL DE  
PIELES MEDIANTE OXAZOLIDINA E

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCION

La presente memoria descriptiva se refiere a una Patente de Invención relativa a un procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles, basado en la utilización de oxazolidina E como curtiente principal combinado con curtientes sintéticos o vegetales y el tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído libre de las pieles.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención tiene su aplicación en aquellos casos en los que se requiera realizar la curtición de pieles sin emplear curtientes minerales, obteniéndose pieles exentas de metales pero con aspecto, cualidades, propiedades y posibilidad de aplicaciones técnicas semejantes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El proceso de curtición transforma un residuo procedente de los mataderos en piel curtida, un material resistente, duradero y de aspecto muy agradable que puede utilizarse para la fabricación de calzado, artículos de marroquinería, tapicería, confección, etc. En el proceso industrial se realizan diversas operaciones químicas y mecánicas, siendo la curtición la más importante de todas ellas.

El proceso de curtición tradicional, empleado en más del 90% de las pieles curtidas en todo el mundo, consiste en la aplicación de sales básicas de cromo trivalente, que interacciona por enlace químico con los grupos carboxílicos del colágeno de la piel, actuando de esta forma como agente curtiente. Este proceso confiere a las pieles unas excelentes propiedades físicas, mecánicas y químicas y una elevada estabilidad frente a los procesos de fabricación y el paso del tiempo. Sin embargo, en algunos casos, se pueden plantear alergias al cromo o incluso, en determinadas condiciones, el cromo trivalente puede oxidarse a cromo hexavalente, compuesto carcinogénico, que puede estar presente en las aguas residuales y en los residuos sólidos de las tenerías, lo que supone un impacto sobre el medio ambiente y la salud humana.

Existe además una reciente presión ambiental sobre las industrias de curtidos y una tendencia

al aumento de requisitos ecológicos en las pieles, que ha provocado la continua introducción de mejoras en los procesos de curtición que reduzcan la contaminación.

5 Por otro lado, la crisis que el sector del cuero está experimentando, la competencia de terceros países con bajos costes laborales y las exigencias de sectores industriales como el automóvil, impulsan el planteamiento de nuevas estrategias de mercado y la implantación de procesos innovadores. Por ello, es importante poner en práctica nuevas técnicas de curtición alternativas al cromo, evitando los problemas derivados de su uso en origen.

10 En este contexto, existen otras alternativas de curtición empleando curtientes minerales con otros iones metálicos, como el aluminio (III) o el zirconio (IV), sobre los que podría plantearse restricciones semejantes cuando el mercado demanda curticiones exentas de metales. Por ello, las curticiones orgánicas constituyen una tecnología alternativa.

15 Los productos orgánicos curtientes, entre los que se incluyen los taninos vegetales, glutaraldehído, oxazolidina, sales de fosfonio y las resinas de melamina, muestran diferentes propiedades y capacidades de reacción con el colágeno. En función del tipo de radical orgánico, las pieles obtenidas alcanzan temperaturas de contracción de hasta 80-85°C lo que les confiere una estabilidad térmica adecuada para la fabricación de calzado, artículos de  
20 marroquinería, confección, etc. Sin embargo, en algunos casos las pieles pueden presentar un aspecto poco natural, escasa plenitud y flexibilidad, etc. como es el caso las sales de fosfonio y las resinas de melamina o implicar un mayor grado de contaminación de los efluentes residuales del proceso, como sucede con los taninos vegetales.

25 En el caso del glutaraldehído, las pieles obtenidas muestran un aspecto y propiedades físicas adecuadas, pero presenta el inconveniente de que se trata de una sustancia con un importante riesgo en su manejo y utilización para los operadores. Además, las pieles muestran una escasa solidez a la luz y presentan problemas de amarilleamiento.

30 Por tanto, existe una necesidad de desarrollar una nueva tecnología de curtición que proporcione, mediante procesos con menor impacto ambiental, pieles de calidad que cumplan las exigencias del mercado en cuanto a calidad y contenido en sustancias restringidas. En este contexto, la curtición con oxazolidina, combinada con otros curtientes sintéticos o vegetales, permite la obtención de cueros de calidad que pueden ser utilizados por las industrias del  
35 calzado, tapicería y marroquinería.

La principal ventaja que presenta la curtición con oxazolidina es que permite obtener pieles

curtidas con elevadas prestaciones, al tiempo que se consigue evitar la presencia de metales tanto en los residuos líquidos como en los residuos sólidos derivados del proceso de curtición, dado que hasta la fecha no existe constancia de problemas derivados del uso de la oxazolidina.

5

De esta forma, se consigue reducir considerablemente el impacto ambiental generado durante el proceso de curtición y también al final del ciclo de vida de las pieles, ya sea en forma de recortes de piel cuando se fabrican diferentes artículos o cuando se desechan los mismos después de su uso.

10

Las oxazolidinas son compuestos heterocíclicos saturados preparados por reacción de amino alcoholes primarios con formaldehído. En función del tipo de materias primas de partida, es posible la formación de compuestos monocíclicos o bicíclicos por lo que es posible sintetizar una gran variedad de oxazolidinas partiendo de diferentes amino alcoholes. Las oxazolidinas tienen una gran variedad de aplicaciones industriales: inhibidores de la corrosión, emulsionantes, diluyentes, agentes curtientes, etc.

15

Las oxazolidinas comercializadas para su uso como agentes curtientes son compuestos solubles en agua y compatibles con los productos empleados en las operaciones de curtición.

20

La tabla adjunta muestra los principales tipos de oxazolidinas empleadas como curtientes:

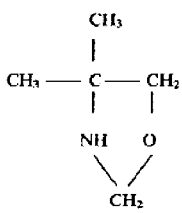
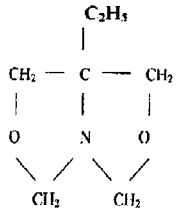
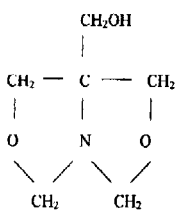
| Tipo                   | Oxazolidina A                                                                       | Oxazolidina E                                                                        | Oxazolidina T                                                                         |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Nombre                 | 4,4-Dimetil-1-oxa-3-azaciclopentano                                                 | <b>5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano</b>                                  | 5-Hidroximetil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano                                  |
| Estructura molecular   |  |  |  |
| Número CAS             | 51200-87-4                                                                          | <b>7747-35-5</b>                                                                     | 6542-37-6                                                                             |
| Peso molecular (g/mol) | 101.17                                                                              | <b>143.18</b>                                                                        | 145.18                                                                                |
| pH                     | 11.0                                                                                | <b>11.2</b>                                                                          | 9                                                                                     |
| Aspecto                | Líquido amarillento                                                                 | <b>Líquido amarillento</b>                                                           | Polvo blanco                                                                          |

Tabla 1. Propiedades de las oxazolidinas empleadas como curtientes

5 La Patente GB1481508 (Thorpe et al) describe un procedimiento de curtido en base a agentes curtientes que contienen ciertas oxazolidinas, del tipo A, E y T, identificadas en dicha Patente como I, II y III respectivamente.

10 En la presente invención, de entre las oxazolidinas con propiedades curtientes (tipo A, E y T), se ha seleccionado la Oxazolidina E por su menor toxicidad respecto a la oxazolidina T y su mejor reactividad con el colágeno respecto a la oxazolidina A.

Como agente curtiente, la oxazolidina E reacciona de forma irreversible con el colágeno de la piel a un pH del orden de 4,0, con una velocidad de reacción controlada por las condiciones de operación: dosificación, temperatura, etc.

15 La capacidad curtiente de la oxazolidina E se debe a la formación de un intermedio de reacción (por la apertura del anillo en medio ácido) que reacciona con los grupos amino del colágeno (lisina, hidroxilisina, tirosina y metionina) mediante enlaces covalentes estables.

20 Las pieles curtidas sólo con oxazolidina alcanzan temperaturas de contracción inferiores a 75°C por lo que es necesario realizar la curtición con oxazolidina en combinación con curtientes sintéticos o vegetales para alcanzar temperaturas de contracción superiores a 80°C y obtener pieles curtidas de calidad comparables a las pieles de curtición mineral.

25 Aunque la Patente GB148108 antes citada describe la posibilidad de aplicar con posterioridad a la oxazolidina curtientes sintéticos o vegetales, no describe el tipo de dichos curtientes sintéticos o vegetales ni la formulación de la combinación de los mismos, al tiempo que contempla también la combinación de la oxazolidina con curtientes minerales, cuyo uso pretende evitarse con la presente invención. Tampoco describe un tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído de las pieles.

30 La Patente GB 2287953 también describe la combinación de curtientes orgánicos y oxazolidina y otros curtientes, siendo las proporciones y procedimiento diferentes y sin incluir un tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído de las pieles.

35 Otras Patentes, como la Patente CN101781688 describen el uso de la oxazolidina como agente curtiente pero en diferente proporción a la descrita por la presente invención puesto que establece un rango muy elevado de entre 20-100 partes y sin describir la combinación con

otros agentes curtientes como los descritos en la presente invención.

Por otro lado, las curticiones con aldehídos, entre ellas la curtición con oxazolidina, suele dar resultados positivos en el contenido en formaldehído libre en la piel, por lo que es necesario realizar un tratamiento de acondicionamiento final de las pieles para cumplir las cada vez más estrictas limitaciones existentes.

En definitiva, los objetivos de esta invención incluyen el desarrollo de un procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles, basada en la utilización de oxazolidina E como curtiente principal combinada con curtientes vegetales o sintéticos y el tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído libre de las pieles, que permita obtener pieles exentas de metales pero con aspecto, cualidades, propiedades y posibilidad de aplicaciones técnicas semejantes, mediante una tecnología con menor impacto ambiental en el proceso productivo y al final del ciclo de vida de las pieles.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento de curtición que la presente invención describe, aplicable a la curtición de pieles sin metales, se basa en un conjunto de operaciones químicas y mecánicas destinadas a lograr la estabilización de la piel mediante la reacción de las proteínas del colágeno con el agente curtiente seleccionado (oxazolidina E combinada con curtientes sintéticos o vegetales), la posterior recurtición, tintura y engrase para mejorar sus propiedades (tales como resistencia, aspecto, tacto, flexibilidad, permeabilidad e impermeabilidad, humectabilidad etc.) y el acondicionamiento final para eliminar el formaldehído libre de las pieles.

Este procedimiento permite obtener, sin utilizar curtientes minerales, pieles exentas de metales pero con aspecto, cualidades, propiedades y posibilidad de aplicaciones técnicas semejantes.

El procedimiento de curtición se inicia con un proceso de ribera standard de remojo, pelambre/calero, desencalado, rendido y piqué. A continuación se realiza el proceso de curtición (1), neutralización (2), recurtición/tintura/engrase (3) y acondicionamiento final (4).

**(1) Curtición:** el proceso de curtición con oxazolidina se inicia mediante el remojo de las pieles en baño salino (6-8° Baumé), con rotación en el bombo durante 10 minutos (esta etapa puede obviarse si el proceso se realiza después la ribera y las pieles ya están en el baño de piqué).

A continuación se realiza un pre-engrase de las pieles (para lubricar las fibras y mejorar penetración de los productos y el tacto de las pieles) mediante la adición de un 4-6% (sobre peso pieles en tripa) de un producto comercial combinación de esteres fosfóricos y de materias grasas sintéticas, en rotación en el bombo durante 30 minutos.

Después del engrase, se añade entre un 3% y un 5% de oxazolidina E (5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano) del 100% de concentración, y se deja el bombo en rotación automática (5 min. marcha / 55 min. paro) preferentemente durante un periodo de tiempo de entre 10 y 15 horas. El mecanismo de reacción es el siguiente:

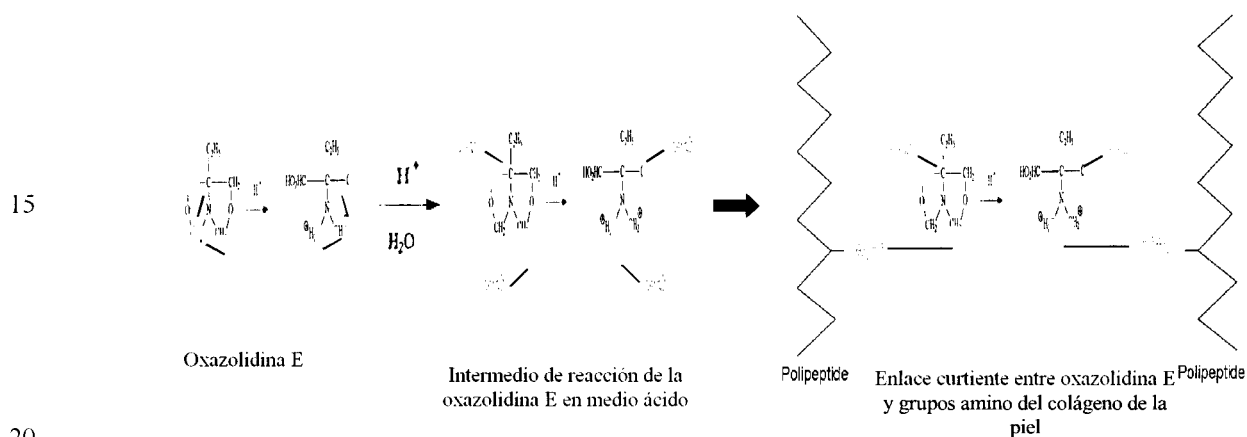


Figura 1. Enlace curtiante colágeno oxazolidina.

Finalizada la reacción de la oxazolidina con el colágeno de la piel, se comprueba el pH de la piel (5,0-5,2) y que el curtiante ha atravesado toda la sección de la piel, empleando un indicador (verde de bromocresol) que muestra la penetración del curtiante. La penetración completa del curtiante depende del tipo de piel, del espesor de la misma y del efecto mecánico de mezcla en el bombo, prolongándose el tiempo de rotación de la piel con el curtiante dentro de los rangos antes descritos hasta obtener el atravesado completo que puede comprobarse con el mismo indicador (verde de bromocresol).

A continuación, en función de la curtiduría deseada (sintética o vegetal), sobre el mismo baño de curtiduría con oxazolidina se realiza la adición de:

- 15% de curtiante sintético de sustitución (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiante sintético utilizado es un producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático.

- 15% de curtiente vegetal (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiente vegetal utilizado es una mezcla de tara, quebracho y mimosa, en la misma proporción.

- 5 Los curtientes sintéticos o vegetales reaccionan directamente a través de sus grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) con los aminoácidos del colágeno mediante puentes de hidrógeno y también de forma indirecta con los grupos reactivos de la oxazolidina mediante enlaces covalentes. De este modo, se mejora la estabilidad de la estructura curtiente y se produce un aumento de entre 5-10 °C en la temperatura de contracción.

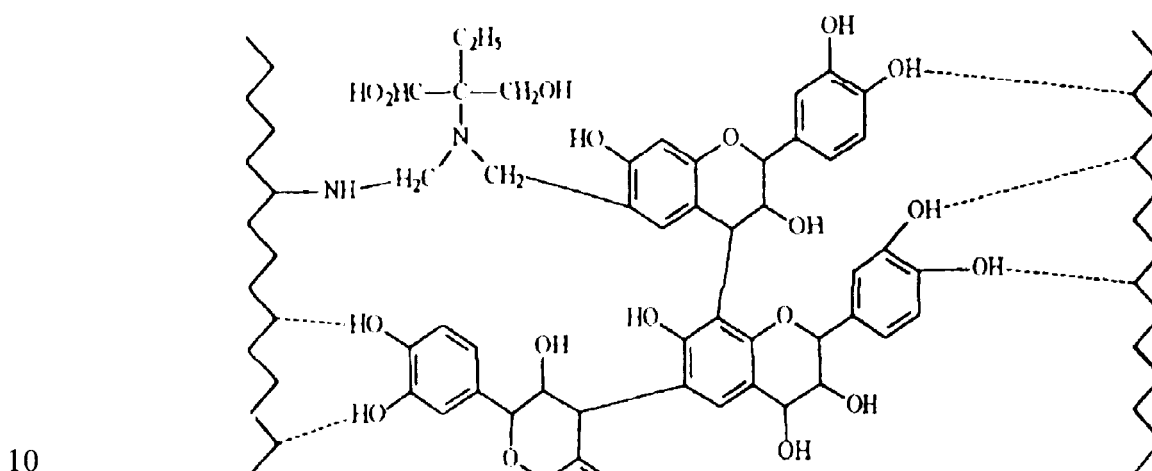


Figura 2. Enlace curtiente colágeno – oxazolidina – curtiente sintético / vegetal.

- 15 Se escurre el baño, se lavan las pieles y se dejan en el caballete durante un periodo de tiempo de entre 10 y 15 horas para estabilización de los enlaces curtientes formados. A continuación, se rebajan las pieles al espesor deseado.

- 20 **(2) Neutralización:** las pieles rebajadas se introducen en el bombo para proceder a la neutralización. La naturaleza alcalina de la oxazolidina E simplifica la etapa de neutralización, alcanzándose el pH final de curtición con una menor adición de basificante. En estas condiciones, el baño se formula con una proporción entre un 180-220% de agua (30°C), 1,2-1,5% de formiato sódico y un 0,8-1% de bicarbonato sódico (sobre peso pieles rebajadas). Después de 40 minutos, se comprueba pH (5,8-6,0) mediante un indicador (verde bromocresol), realizándose, en su caso, adiciones sucesivas de 0,2% de bicarbonato sódico
- 25 para alcanzar este valor de pH. Alcanzado el pH deseado, se procede a escurrir el baño.

**(3) Recurtición/tintura/engrase:** sobre baño seco, una vez neutralizadas las pieles, se añade

el colorante deseado y después de 30 minutos para que penetre el color, se realiza el engrase.

Para ello, se prepara el baño de engrase con una proporción entre un 80-120% de agua caliente (40°C), 2-4% de trioleína sulfonada y un 4-6% de un engrase hidrofugante (sobre peso  
5 pieles rebajadas), dejándolo actuar durante 30 minutos. A continuación, se prepara un baño igual, se añade al bombo y se deja actuar durante otros 30 minutos.

Finalmente, se añade (sobre peso pieles rebajadas) al bombo entre un 5-8% de curtiente sintético de sustitución (producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático)  
10 como recurtiente final, dejándolo actuar durante 30 minutos y se añade (sobre peso pieles rebajadas) un 2% de ácido fórmico (dilución 1:10) para fijar el recurtiente, el colorante y las grasas, dejándolo actuar 20 minutos. Se escurre el baño y se lavan las pieles.

**(4) Acondicionamiento final:** sobre las pieles escurridas y lavadas se realiza el tratamiento  
15 de acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre mediante la adición de una sustancia reductora con capacidad de reacción con el formaldehído libre de la piel, transformándolo en un producto soluble que se elimina mediante lavados sin afectar a las propiedades de la piel. Para ello, se realiza la adición del baño de secuestrante del formaldehído, formulado con alrededor de un 80-120% de agua (45°C) y un 2-4% de sulfato de  
20 hidroxilamina, dejándolo actuar durante 60 minutos. En la reacción se forma una oxima, compuesto soluble que se elimina de la piel por lavado.

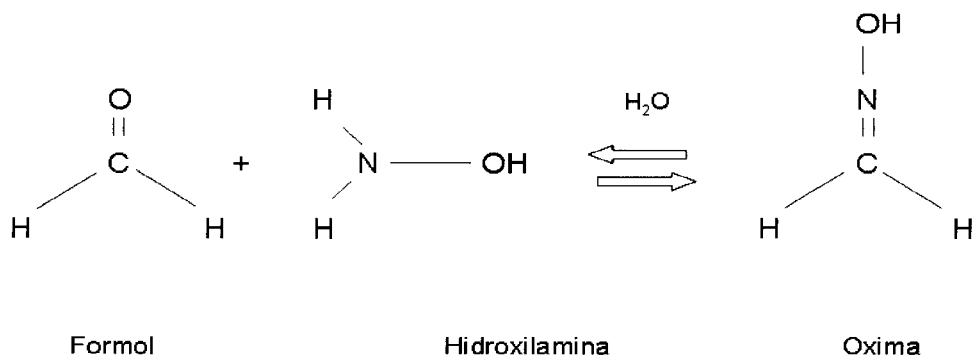


Figura 3. Reacción formaldehído - sulfato de hidroxilamina.

25 Finalmente, se escurre el baño y se sacan las pieles dejándolas en reposo para su posterior secado y acabado.

En estas condiciones de operación, se obtienen pieles de color blanco, inodoras, con buena resistencia física, con un grano fino y con una adecuada suavidad, blandura, plenitud y  
30 flexibilidad, no observándose diferencias significativas entre ambas combinaciones (sintética o

vegetal).

Con relación a la selección de un curtiente sintético o vegetal, en cada caso dependerá del uso concreto de las pieles, escogiéndose los productos sintéticos cuando se deseen coloraciones  
5 claras y con elevada resistencia a la luz, y los curtientes vegetales para coloraciones más oscuras y sin requerimientos de solidez a la luz.

#### REALIZACION PREFERENTE DE LA INVENCION

10 El procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, que la presente invención propone ha sido realizado conforme a la combinación de la oxazolidina E, con agentes curtientes vegetales o sintéticos, así como, a efectos  
meramente comparativos con sales básicas de cromo. La siguiente tabla muestra los distintos ensayos realizados.

15

| Ensayo | Tipo de piel | % Agente curtiente | % Agente recurtiente |
|--------|--------------|--------------------|----------------------|
| 1      | Vacuno       | 3% oxazolidina     | 15 % sintético       |
| 2      |              |                    | 15% vegetal          |
| 3      |              | 5% oxazolidina     | 15 % sintético       |
| 4      |              |                    | 15% vegetal          |
| 5      |              | 8% cromo           | 15 % sintético       |
| 6      |              |                    | 15% vegetal          |
| 7      | Cordero      | 3% oxazolidina     | 15 % sintético       |
| 8      |              |                    | 15% vegetal          |
| 9      |              | 5% oxazolidina     | 15 % sintético       |
| 10     |              |                    | 15% vegetal          |
| 11     |              | 8% cromo           | 15 % sintético       |
| 12     |              |                    | 15% vegetal          |

Tabla 2

#### EJEMPLO 1

20

En el ejemplo 1, realizado con los cueros de vacuno, se procesaron pieles piqueladas con un espesor de 2,5 mm. Después de la curtición, las pieles se rebajaron a 1,8 mm para realizar las operaciones de tintura y engrase.

25 El procedimiento seguido es el siguiente:

1.- Curtición sobre pieles piqueladas, realizándose un pre-engrase de las pieles lubricando las fibras y mejorando la penetración de los productos y el tacto de las pieles, mediante la adición de un 4-6% (sobre peso pieles en tripa) de un producto comercial combinación de esteres fosfóricos y de materias grasas sintéticas, en rotación en el bombo durante 30 minutos.

5

Seguidamente las pieles se curtieron con un 3% o 5% oxazolidina E (5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano) del 100% de concentración y se deja el bombo en rotación automática (5 min. marcha / 55 min. paro) entre 10-15 horas, y una vez finalizada la reacción de la oxazolidina con el colágeno de la piel, se comprueba el pH de la piel (5,0-5,2) y que el

10

A continuación, en función de la curtición deseada (sintética o vegetal), sobre el mismo baño de curtición con oxazolidina se realiza la adición de:

15

- 15% de curtiente sintético de substitución (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiente sintético utilizado es un producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático con bajo contenido en fenol y formaldehído.

20

- 15% de curtiente vegetal (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiente vegetal utilizado es una mezcla de tara, quebracho y mimosa, en la misma proporción.

Los curtientes sintéticos o vegetales reaccionan directamente a través de sus grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) con los aminoácidos del colágeno mediante puentes de hidrógeno y también de forma indirecta con los grupos reactivos de la oxazolidina mediante enlaces covalentes. De este modo, se mejora la estabilidad de la estructura curtiente y se produce un aumento de entre 5-10 °C en la temperatura de contracción.

25

30

Se escurre el baño, se lavan las pieles y se dejan en el caballete durante un periodo de tiempo de entre 10 y 15 horas para estabilización de los enlaces curtientes formados. A continuación, se rebajan las pieles al espesor deseado.

De modo similar, se realizaron las mismas combinaciones pero empleando sales básicas de cromo como agente de curtido con el fin de utilizar estas pieles como referencia comparativa.

35

En la tabla siguiente se muestra el proceso seguido en la fase de curtición, indicando las formulaciones empleadas junto con el producto empleado, el porcentaje en peso respecto a la piel piquelada introducida en el bombo, la temperatura, el tiempo de rodaje y las comprobaciones a realizar (pH, salinidad baño, etc.).

5

| PROCESO/PRODUCTOS                           | % peso piquel | Tª (°C) | Tiempo (min.) | pH | Observaciones        |
|---------------------------------------------|---------------|---------|---------------|----|----------------------|
| <b>CURTICIÓN</b>                            |               |         |               |    |                      |
| Agua                                        | 70            | 25      |               |    |                      |
| NaCl                                        | 7             |         | 10'           |    | Comprobar 8° Be      |
| Añadir pieles                               |               |         |               |    |                      |
| Pre_engrase                                 | 5             |         | 30'           |    |                      |
| Oxazolidina E (100%)                        | 3 / 5         |         | 60'           |    | Comprobar atravesado |
| Noche automático                            |               |         |               |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    | Ver pH               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v)                    | 1             |         | 60'           | 4  |                      |
| Ecurrir, recoger baño para análisis y lavar |               |         |               |    |                      |
| Agua                                        | 100           | 45      |               |    |                      |
| Secuestrante                                | 1             |         | 60'           |    | Ver Tc               |

Tabla 3

- 10 **(2) Neutralización:** las pieles rebajadas se introducen en el bombo para proceder a la neutralización. La naturaleza alcalina de la oxazolidina E simplifica la etapa de neutralización, alcanzándose el pH final de curtición con una menor adición de basificante. En estas condiciones, el baño se formula con una proporción entre un 180-220% de agua (30°C), 1,2-1,5% de formiato sódico y un 0,8-1% de bicarbonato sódico (sobre peso pieles rebajadas). Después de 40 minutos, se comprueba pH (5,8-6,0) mediante un indicador (verde bromocresol), realizándose, en su caso, adiciones sucesivas de 0,2% de bicarbonato sódico para alcanzar este valor de pH. Alcanzado el pH deseado, se procede a escurrir el baño.
- 15

**(3) Recurtición/tintura/engrase:** sobre baño seco, una vez neutralizadas las pieles, se añade el colorante deseado y después de 30 minutos para que penetre el color, se realiza el engrase.

20

Para ello, se prepara el baño de engrase con una proporción entre un 80-120% de agua caliente (40°C), 2-4% de trioleína sulfonada y un 4-6% de un engrase hidrofugante (sobre peso pieles rebajadas), dejándolo actuar durante 30 minutos. A continuación, se prepara un baño igual, se añade al bombo y se deja actuar durante otros 30 minutos.

Finalmente, se añade (sobre peso pieles rebajadas) al bombo entre un 5-8% de curtiente sintético de sustitución (producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático) como recurtiente final, dejándolo actuar durante 30 minutos y se añade (sobre peso pieles rebajadas) un 2% de ácido fórmico (dilución 1:10) para fijar el recurtiente, el colorante y las grasas, dejándolo actuar 20 minutos. Se escurre el baño y se lavan las pieles.

La siguiente tabla muestra el proceso de neutralización, recurtición, tintura y engrase donde se indican las formulaciones empleadas: el producto empleado, el porcentaje en peso respecto a la piel piquelada introducida en el bombo, la temperatura, el tiempo de rodaje y las comprobaciones a realizar (pH, salinidad baño, etc.).

| PROCESO/PRODUCTOS        | % Peso rebajado | Tª (°C) | Tiempo (min.) | pH  | Observaciones |
|--------------------------|-----------------|---------|---------------|-----|---------------|
| <b>NEUTRALIZACION</b>    |                 |         |               |     |               |
| Agua                     | 200             | 30      |               |     |               |
| Formiato sódico          | 1.5             |         |               |     |               |
| Bicarbonato sódico       | 1               |         | 40'           | 5.8 | Comprobar pH  |
| <b>TINTURA - ENGRASE</b> |                 |         |               |     |               |
| Agua                     | 200             |         |               |     |               |
| Engrase                  | 2               |         |               |     |               |
| Engrase hidrofugante     | 4               |         | 30'           |     |               |
| Engrase                  | 2               |         |               |     |               |
| Engrase hidrofugante     | 4               |         | 30'           |     |               |
| Colorante                | 1-2             |         | 30'           |     |               |
| Curtiente sintético      | 5               |         | 30'           |     |               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v) | 1               |         | 20'           |     |               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v) | 1               |         | 20'           | 4   | Ver Tc        |
| Escurrir y lavar         |                 |         |               |     |               |
| Acabado                  |                 |         |               |     |               |

Tabla 4

15

20

**(4) Acondicionamiento final:** sobre las pieles escurridas y lavadas se realiza el tratamiento de acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre mediante la adición de una sustancia reductora con capacidad de reacción con el formaldehído libre de la piel, transformándolo en un producto soluble que se elimina mediante lavados sin afectar a las propiedades de la piel. Para ello, se realiza la adición del baño de secuestrante del formaldehído, formulado con alrededor de un 80-120% de agua (45°C) y un 2-4% de sulfato de hidroxilamina, dejándolo actuar durante 60 minutos. En la reacción se forma una oxima, compuesto soluble que se elimina de la piel por lavado.

Finalmente, se escurre el baño y se sacan las pieles dejándolas en reposo para su posterior secado y acabado.

- 5 En estas condiciones de operación, se obtienen pieles de color blanco, inodoras, con buena resistencia física, con un grano fino y con una adecuada suavidad, blandura, plenitud y flexibilidad, no observándose diferencias significativas entre ambas combinaciones (sintética o vegetal).
- 10 Finalmente, las muestras de piel de vacuno se someten a diferentes ensayos de calidad conforme a normas (UNE, EN, ISO) para comprobar su grado de adecuación para la fabricación de calzado, obteniendo los siguientes resultados:

| PARAMETRO                                      | PIELES DE VACUNO |        |          |                      |
|------------------------------------------------|------------------|--------|----------|----------------------|
|                                                | MÍNIMO           | MÁXIMO | PROMEDIO | VALORES RECOMENDADOS |
| Espesor (mm)                                   | 1.5              | 2.3    | 1.9      | > 1.1                |
| Resistencia al desgarro (N)                    | 141              | 233    | 187      | > 50                 |
| Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> ) | 14               | 27     | 20       | > 15                 |
| Alargamiento a la rotura (%)                   | 77.5             | 130    | 103.5    | > 40                 |
| Rotura de flor (mm)                            | 8                | 10     | 9,3      | > 8                  |
| Temperatura contracción (°C)                   | 78               | 82     | 80       | > 70                 |

Tabla 5

- 15 Los valores obtenidos muestran el cumplimiento de todos los valores recomendados para la fabricación de calzado. Por otro lado, el grado de curtición de las pieles se ha comprobado mediante la determinación de la temperatura de contracción de (Tc), obteniéndose valores superiores a 75 °C para las pieles curtidas con oxazolidina, aceptables para la fabricación de calzado.
- 20

## EJEMPLO 2

- 25 En el ejemplo 2, realizado con los cueros de cordero, se procesaron también pieles piqueladas con un espesor de 2,0 mm. No siendo necesario realizar la operación de rebajado de las pieles, ya que las pieles de cordero son más finas.

El procedimiento seguido es el siguiente:

5 1.- Curtición sobre pieles piqueladas, realizándose un pre-engrase de las pieles lubricando las fibras y mejorando la penetración de los productos y el tacto de las pieles, mediante la adición de un 4-6% (sobre peso pieles en tripa) de un producto comercial combinación de esteres fosfóricos y de materias grasas sintéticas, en rotación en el bombo durante 30 minutos.

10 Seguidamente las pieles se curtieron con un 3% o 5% oxazolidina E (5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano) del 100% de concentración y se deja el bombo en rotación automática (5 min. marcha / 55 min. paro) durante 10-15 horas, y una vez finalizada la reacción de la oxazolidina con el colágeno de la piel, se comprueba el pH de la piel (5,0-5,2) y que el curtiente ha atravesado toda la sección de la piel, empleando un indicador (verde de bromocresol).

15

A continuación, en función de la curtición deseada (sintética o vegetal), sobre el mismo baño de curtición con oxazolidina se realiza la adición de:

20 - 15% de curtiente sintético de sustitución (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiente sintético utilizado es un producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático con bajo contenido en fenol y formaldehído.

25 - 15% de curtiente vegetal (sobre peso pieles en tripa), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos. El curtiente vegetal utilizado es una mezcla de tara, quebracho y mimosa, en la misma proporción.

30 Los curtientes sintéticos o vegetales reaccionan directamente a través de sus grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) con los aminoácidos del colágeno mediante puentes de hidrógeno y también de forma indirecta con los grupos reactivos de la oxazolidina mediante enlaces covalentes. De este modo, se mejora la estabilidad de la estructura curtiente y se produce un aumento de entre 5-10 °C en la temperatura de contracción.

35 Se escurre el baño, se lavan las pieles y se dejan en el caballete durante un periodo de tiempo de entre 10 y 15 horas para estabilización de los enlaces curtientes formados. A continuación, se rebajan las pieles al espesor deseado.

De modo similar, se realizaron las mismas combinaciones pero empleando sales básicas de cromo como agente de curtido con el fin de utilizar estas pieles como referencia comparativa.

5 En la tabla siguiente se muestra el proceso seguido en la fase de curtición, indicando las formulaciones empleadas junto con el producto empleado, el porcentaje en peso respecto a la piel piquelada introducida en el bombo, la temperatura, el tiempo de rodaje y las comprobaciones a realizar (pH, salinidad baño, etc.).

| PROCESO/PRODUCTOS                           | % peso piquel | Tª (°C) | Tiempo (min.) | pH | Observaciones        |
|---------------------------------------------|---------------|---------|---------------|----|----------------------|
| <b>CURTICIÓN</b>                            |               |         |               |    |                      |
| Agua                                        | 70            | 25      |               |    |                      |
| NaCl                                        | 7             |         | 10'           |    | Comprobar 8° Be      |
| Añadir pieles                               |               |         |               |    |                      |
| Pre_engrase                                 | 5             |         | 30'           |    |                      |
| Oxazolidina E (100%)                        | 3 / 5         |         | 60'           |    | Comprobar atravesado |
| Noche automático                            |               |         |               |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    |                      |
| Curtiente sintético / vegetal               | 5             |         | 60'           |    | Ver pH               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v)                    | 1             |         | 60'           | 4  |                      |
| Ecurrir, recoger baño para análisis y lavar |               |         |               |    |                      |
| Agua                                        | 100           | 45      |               |    |                      |
| Secuestrante                                | 1             |         | 60'           |    | Ver Tc               |

Tabla 6

10

(2) **Neutralización:** las pieles rebajadas se introducen en el bombo para proceder a la neutralización. La naturaleza alcalina de la oxazolidina E simplifica la etapa de neutralización, alcanzándose el pH final de curtición con una menor adición de basificante. En estas condiciones, el baño se formula con una proporción entre un 180–220% de agua (30°C), 1,2–1,5% de formiato sódico y un 0,8-1% de bicarbonato sódico (sobre peso pieles rebajadas). Después de 40 minutos, se comprueba pH (5,8-6,0) mediante un indicador (verde bromocresol), realizándose, en su caso, adiciones sucesivas de 0,2% de bicarbonato sódico para alcanzar este valor de pH. Alcanzado el pH deseado, se procede a escurrir el baño.

15

20

(3) **Recurtición/tintura/engrase:** sobre baño seco, una vez neutralizadas las pieles, se añade el colorante deseado y después de 30 minutos para que penetre el color, se realiza el engrase.

Para ello, se prepara el baño de engrase con una proporción entre un 80-120% de agua

caliente (40°C), 2-4% de trioleína sulfonada y un 4-6% de un engrase hidrofugante (sobre peso pieles rebajadas), dejándolo actuar durante 30 minutos. A continuación, se prepara un baño igual, se añade al bombo y se deja actuar durante otros 30 minutos.

- 5 Finalmente, se añade (sobre peso pieles rebajadas) al bombo entre un 5-8% de curtiente sintético de sustitución (producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático) como recurtiente final, dejándolo actuar durante 30 minutos y se añade (sobre peso pieles rebajadas) un 2% de ácido fórmico (dilución 1:10) para fijar el recurtiente, el colorante y las grasas, dejándolo actuar 20 minutos. Se escurre el baño y se lavan las pieles.

10

La siguiente tabla muestra el proceso de neutralización, recurtición, tintura y engrase donde se indican las formulaciones empleadas: el producto empleado, el porcentaje en peso respecto a la piel piquelada introducida en el bombo, la temperatura, el tiempo de rodaje y las comprobaciones a realizar (pH, salinidad baño, etc.).

15

| PROCESO/PRODUCTOS        | % Peso rebajado | Tª (°C) | Tiempo (min.) | pH  | Observaciones |
|--------------------------|-----------------|---------|---------------|-----|---------------|
| <b>NEUTRALIZACION</b>    |                 |         |               |     |               |
| Agua                     | 200             | 30      |               |     |               |
| Formiato sódico          | 1.5             |         |               |     |               |
| Bicarbonato sódico       | 1               |         | 40'           | 5.8 | Comprobar pH  |
| <b>TINTURA - ENGRASE</b> |                 |         |               |     |               |
| Agua                     | 200             |         |               |     |               |
| Engrase                  | 2               |         |               |     |               |
| Engrase hidrofugante     | 4               |         | 30'           |     |               |
| Engrase                  | 2               |         |               |     |               |
| Engrase hidrofugante     | 4               |         | 30'           |     |               |
| Colorante                | 1-2             |         | 30'           |     |               |
| Curtiente sintético      | 5               |         | 30'           |     |               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v) | 1               |         | 20'           |     |               |
| Ácido fórmico (1:10 v/v) | 1               |         | 20'           | 4   | Ver Tc        |
| Escurrir y lavar         |                 |         |               |     |               |
| Acabado                  |                 |         |               |     |               |

Tabla 7

20

**(4) Acondicionamiento final:** sobre las pieles escurridas y lavadas se realiza el tratamiento de acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre mediante la adición de una sustancia reductora con capacidad de reacción con el formaldehído libre de la piel, transformándolo en un producto soluble que se elimina mediante lavados sin afectar a las propiedades de la piel. Para ello, se realiza la adición del baño de secuestrante del

formaldehído, formulado con alrededor de un 80-120% de agua (45°C) y un 2-4% de sulfato de hidroxilamina, dejándolo actuar durante 60 minutos. En la reacción se forma una oxima, compuesto soluble que se elimina de la piel por lavado.

- 5 Finalmente, se escurre el baño y se sacan las pieles dejándolas en reposo para su posterior secado y acabado.

10 En estas condiciones de operación, se obtienen pieles de color blanco, inodoras, con buena resistencia física, con un grano fino y con una adecuada suavidad, blandura, plenitud y flexibilidad, no observándose diferencias significativas entre ambas combinaciones (sintética o vegetal).

15 Finalmente, las muestras de piel de cordero se someten a diferentes ensayos de calidad conforme a normas (UNE, EN, ISO) para comprobar su grado de adecuación para la fabricación de calzado, obteniendo los siguientes resultados:

| PARAMETRO                                      | PIELES DE CORDERO |        |          |                      |
|------------------------------------------------|-------------------|--------|----------|----------------------|
|                                                | MÍNIMO            | MÁXIMO | PROMEDIO | VALORES RECOMENDADOS |
| Espesor (mm)                                   | 1.6               | 2.1    | 1.9      | > 1.1                |
| Resistencia al desgarrar (N)                   | 53                | 84     | 69       | > 50                 |
| Resistencia a la tracción (N/mm <sup>2</sup> ) | 10                | 20     | 16       | > 15                 |
| Alargamiento a la rotura (%)                   | 54                | 102    | 76       | > 40                 |
| Rotura de flor (mm)                            | 9.8               | 10     | 9.9      | > 8                  |
| Temperatura contracción (°C)                   | 74                | 82     | 77       | > 70                 |

Tabla 8

20 Los valores obtenidos muestran el cumplimiento de todos los valores recomendados para la fabricación de calzado. Por otro lado, el grado de curtición de las pieles se ha comprobado mediante la determinación de la temperatura de contracción de (Tc), obteniéndose valores superiores a 75 °C para las pieles curtidas con oxazolidina, aceptables para la fabricación de calzado.

25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, caracterizado por utilizar oxazolidina E como curtiente principal combinado con curtientes sintéticos o vegetales y someter la piel a un tratamiento final de acondicionamiento para eliminar el formaldehído libre de las pieles, realizado en las siguientes etapas:

  - 10 - curtición,
  - neutralización,
  - recurtición, tintura y engrase
  - acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre
- 15 2. Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, según la primera reivindicación, caracterizado porque el procedimiento de curtición presenta las siguientes fases:

  - el remojo de las pieles en baño salino (6-8° Baumé), con rotación en el bombo durante 10 minutos,
  - 20 - el pre-engrase de las pieles, mediante la adición de 4-6% (sobre peso pieles en tripa) de un producto comercial combinación de esteres fosfóricos y de materias grasas sintéticas, en rotación en el bombo durante 30 minutos
  - la curtición mediante la adición de entre el 3% y el 5% de oxazolidina E (5-Etil-1-aza-3,7-dioxabicyclo [3,3,0] octano) del 100% de concentración, operando el bombo en automático durante un periodo de tiempo de entre 10 y 15 horas (5 min. marcha / 55 min. paro)
  - 25 - el control del pH (5,0-5,2) y confirmación del atravesado del curtiente a toda la sección de la piel, mediante indicador (verde de bromocresol)
  - la curtición mediante la adición, alternativamente, de:
    - 30 - un 15% de curtiente sintético de sustitución (producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático) o,
    - un 15% de curtiente vegetal (mezcla de tara, quebracho y mimosa en la misma proporción), adicionado en tres tomas sucesivas separadas por un intervalo de 60 minutos, en rotación en el bombo durante 180 minutos
  - 35 - el escurrido del baño y el lavado de las pieles
  - el reposo de las pieles durante toda la noche
  - el rebajado de las pieles al espesor deseado

3. Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, según la primera reivindicación, caracterizado porque el procedimiento de neutralización, se obtiene mediante::
  - 5           - un baño alcalino formulado con una proporción entre un 180-220% de agua a 30°C, 1,2-1,5% de formiato sódico y un 0,8-1% de bicarbonato sódico (sobre peso pieles rebajadas), en rotación en el bombo durante 40 minutos;
  - el control del pH (5,8-6,0) y del atravesado del neutralizante a toda la sección de la piel, mediante indicador (verde de bromocresol)
  - 10          - las adiciones sucesivas, en caso de no alcanzarse este pH, de 0,2% de bicarbonato sódico hasta para alcanzar este valor de pH, comprobándolo mediante indicador (verde de bromocresol)
  - el escurrido del baño
- 15   4. Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, según la primera reivindicación, caracterizado porque el procedimiento de recurtición, tintura y engrase, se desarrolla en las siguientes fases:
  - la tintura, mediante la adición del tipo y porcentaje de colorante deseado en rotación en el bombo durante 30 minutos
  - 20          - el engrase, mediante un baño formulado con una proporción entre un 80-120% de agua caliente (40°C), 2-4% de trioleína sulfonada y un 4-6% de un engrase hidrofugante (sobre peso pieles rebajadas), en rotación durante 30 minutos y la posterior adición de otro baño de engrase semejante, en rotación durante otros 30 minutos.
  - 25          - la recurtición final, mediante un 5-8% (sobre peso pieles rebajadas) de curtiente sintético de sustitución (producto de condensación de sulfona y ácido sulfónico aromático), en rotación durante 30 minutos.
  - la fijación de los productos de recurtición, tintura y engrase, mediante la adición de un 2% (sobre peso pieles rebajadas) de ácido fórmico (dilución 1:10), en rotación durante
  - 30          20 minutos
  - el escurrido del baño y el lavado de las pieles
- 35   5. Procedimiento de curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles mediante oxazolidina E, según la primera reivindicación, caracterizado porque el procedimiento de acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre, se obtiene mediante:
  - un baño formulado con una proporción entre un 80-120% de agua (45°C) y un 2-4% de sulfato de hidroxilamina (sobre peso pieles rebajadas), dejándolo en rotación

durante 60 minutos

- el escurrido del baño (sin lavado de las pieles)
- el reposo de las pieles para su secado y acabado final.

5

10

15

20

25

30

35



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201101051

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.09.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C14C3/08** (2006.01)  
**C14C3/18** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                                                                                                                                 | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Y         | <i>D'AQUINO A. et al, Combined organic tanning</i> based on mimosa and oxazolidine: developement of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather, Journal of the society of leather technologists and chemists, vol 88, páginas 47-55 (2004) | 1                          |
| Y         | Base de datos WPI, semana 200946, THOMSON SCIENTIFIC, Londres, GB; [recuperado el 23/10/2012] Recuperado de EPOQUE & CN 101463397 A (WANG-I) 24/06/2009                                                                                                               | 1                          |
| A         | GB 1481508 A (IMC CHEMICAL GROUP INC.) 03/08/1977, todo el documento                                                                                                                                                                                                  | 1-5                        |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
24.10.2012

Examinador  
M. Ojanguren Fernández

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C14C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.10.2012

**Declaración**

|                                                 |                      |           |
|-------------------------------------------------|----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-5 | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones     | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 2-5 | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1   | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                                                                                                                                                                                                                                   | Fecha Publicación |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| D01       | <i>D'AQUINO A. et al, Combined organic tanning</i> based on mimosa and oxazolidine: developement of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather, Journal of the society of leather technologists and chemists, vol 88, páginas 47-55 (2004) |                   |
| D02       | Base de datos WPI, semana 200946, THOMSON SCIENTIFIC, Londres, GB; [recuperado el 23/10/2012] Recuperado de EPOQUE & CN 101463397 A (WANG-I) 24/06/2009                                                                                                               |                   |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente solicitud es un procedimiento para la curtición, recurtición y acondicionamiento final de pieles que utiliza oxazolidina E como curtiente principal combinado con curtientes sintéticos o vegetales y que comprende las etapas de : curtición, neutralización, recurtición, tintura, engrase y acondicionamiento de las pieles para eliminar el formaldehído libre. El documento D1, considerado el más cercano del estado de la técnica, divulga un procedimiento de curtición que combina oxazolidina E y mimosa como curtientes y que comprende etapas de precurtido, curtido, neutralización, tintura y engrase (ver página 48, tabla II y página 51, Fig. 2).

La única diferencia con el objeto de la invención tal y como está recogido en la reivindicación 1, es la ausencia de una etapa final de acondicionamiento de las pieles para la eliminación del formaldehído libre. El problema técnico que subyace de dicha diferencia es la obtención de una piel curtida libre de formaldehído.

Sin embargo la solución a este problema ya se encuentra recogida en el documento D2, relativo a un procedimiento para la curtición de pieles mediante curtientes sintéticos que comprende etapas de curtido, recurtido, neutralización, dónde se propone la adición final de un secuestrante de formaldehído con objeto de eliminar el formaldehído libre de las pieles ya curtidas.

Sería por tanto obvio para un experto en la materia combinar, sin el ejercicio de actividad inventiva alguna, las características del documento D1 con las del documento D2 para obtener las características de la invención tal y como se recogen en la reivindicación 1 de la presente solicitud y por tanto, dicha reivindicación carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones 2 a 5 de la presente solicitud se considera que tienen novedad y actividad inventiva dado que ninguno de los documentos citados tomados solos o en combinación revelan la invención tal y como está definida en dichas reivindicaciones (Art. 6.1 y 8.1 LP).