



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0612827-0 A2**

(22) Data de Depósito: 06/07/2006
(43) Data da Publicação: 09/10/2012
(RPI 2179)



(51) *Int.Cl.:*
C14C 3/16

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COURO, FORMULAÇÃO, USO DAS FORMULAÇÕES, PRODUTO SEMI-ACABADO E COURO, E , PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2005 DE 10 2005 032 585.8

(73) Titular(es): BASF AKTIENGESELLSCHAFT

(72) Inventor(es): Philippe Lamalle, Stefan Schroeder, Stephan Hüffer, Volker Bach

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006063956 de 06/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/006718de 18/01/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COURO, FORMULAÇÃO, USO DAS FORMULAÇÕES, PRODUTO SEMI-ACABADO E COURO, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES. A invenção refere-se a um processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que depois do tratamento com cal, descalcificação e, se apropriado, piquelagem, as peles de animal são pré-curtidas ou curtidas com uma mistura de compostos que compreende (a) pelo menos um agente orgânico de curtimento e (b) uma mistura de (b1) pelo menos um ácido C3-C12-dicarboxílico (b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C1-C3-mono- ou C3-C12-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COURO, FORMULAÇÃO, USO DAS FORMULAÇÕES, PRODUTO SEMI-ACABADO E COURO, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES”

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de couro, em que, depois do tratamento com cal, descalcificação e, se apropriado, piquelagem (tratamento com ácido), as peles de animal são tratadas com

- (a) pelo menos um agente orgânico de curtimento e
- (b) uma mistura de
 - (b1) pelo menos um ácido C_3 - C_{12} -dicarboxílico
 - (b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C_1 - C_3 -mono- ou C_3 - C_{12} -dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

A presente invenção, além disso, refere-se a formulações que compreendem

- (a) pelo menos um agente de curtimento orgânico e
- (b) uma mistura de
 - (b1) pelo menos um ácido C_3 - C_{12} -dicarboxílico
 - (b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C_1 - C_3 -mono- ou C_3 - C_{12} -dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

A presente invenção, além disso, refere-se a couros produzidos de acordo com a invenção.

Em curtimento, é feita uma distinção em curtimento com cromo e curtimento isento de cromo, o que leva a produtos azul úmido (“wet blue”) ou branco úmido (“wet White”) semi-acabados. O curtimento isento de cromo apresenta certas vantagens ecológicas: não se forma esgoto que contenha cromo e os resíduos de raspagem são similarmente isentos de cromo e não precisam ser descartados de maneira especial.

Importantes agentes de curtimento para curtimento isento de cromo são, por exemplo, polímeros e aldeídos, em particular, dialdeídos, tal

como, por exemplo, o glutaraldeído. Se for desejado produzir produtos brancos úmidos semi-acabados, observa-se, em muitos casos, que, em vez dos produtos brancos semi-acabados desejados, são obtidos produtos amarelados com o uso de aldeídos, em particular de dialdeídos, tal como, por exemplo, glutaraldeído. Além disso, em alguns casos, os produtos semi-acabados obtidos são difíceis de murchar ou difíceis de serem raspados. Estes problemas são observados em particular com o uso de água dura, por exemplo, com 20° dH ou mais. Estes problemas também são observados quando as peles não tinham sido completamente descalcificadas. No contexto da presente invenção, entende-se por descalcificação a etapa de remoção das substâncias básicas usadas durante o tratamento com cal da pele, em particular com $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

É possível pré-tratar a água usada para curtimento, por exemplo, com a ajuda de um trocador de íons e assim reduzir a dureza. No entanto, um tal procedimento é oneroso e impraticável.

Foi, portanto, o objetivo fornecer um processo para a produção de couro, por meio do qual são obtidos produtos brancos semi-acabados que não tenham uma tonalidade amarela obtidos no curtimento isento de cromo e, em particular, no curtimento com aldeídos, muito particularmente dialdeídos, tal como, por exemplo, glutaraldeído, independentemente da escolha do processo de descalcificação e da qualidade (totalidade) da descalcificação. Além disso, foi o objetivo fornecer formulações que sejam adequadas para a produção de couro isenta de cromo, em particular para curtimento com aldeídos e evitar as desvantagens mencionadas acima. Além disso, foi o objetivo fornecer couro que tivesse pouca tendência a exibir uma tonalidade amarela.

Conseqüentemente, foi verificado o processo definido no início deste relatório.

No contexto da presente invenção, peles de animais pré-

curtidas ou curtidas para as quais ainda é necessário um re-curtimento são denominadas produtos semi-acabados. No contexto da presente invenção, os produtos semi-acabados recurtidos e as peles de animais completamente curtidas para os quais não é necessário curtimento adicional são denominados couro.

O processo de acordo com a invenção parte de peles de animais que podem ser obtidas partindo de quaisquer animais mortos desejados, em particular de pele de gado, de pele de bezerro, de peles de bode, de peles de veados ou de peles de porcos.

O processo de acordo com a invenção parte de peles de animais que foram calcificadas e descalcificadas por qualquer método desejado, isto é, liberadas de excesso de CaO e de Ca(OH)_2 ou de outras substâncias básicas, tal como, por exemplo, NaOH . As peles de animais usadas para a realização do processo de acordo com a invenção podem, também, ter sido piqueladas, isto é, pré-tratadas depois da descalcificação com ácido fórmico ou com ácido acético.

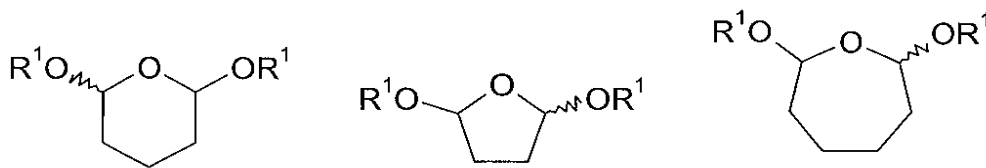
Uma modalidade da presente invenção parte de peles de animais que são descalcificadas usando-se ácido bórico, por exemplo, usando-se misturas de ácido bórico e ácido $\text{C}_1\text{-C}_3$ -carboxílico ou usando-se misturas de ácido bórico e ácido $\text{C}_1\text{-C}_3$ -carboxílico e sulfito de metal alcalino. Uma outra modalidade da presente invenção parte de peles de animais que foram descalcificadas usando-se um ou mais sais de amônio, em particular, usando-se misturas de cloreto de amônio e sulfato de amônio. Uma outra modalidade da presente invenção parte de peles de animais que foram descalcificadas usando-se CO_2 ou um ou mais compostos orgânicos que possam eliminar CO_2 em um meio aquoso, em particular usando-se um ou mais carbonatos orgânicos, em particular usando-se misturas de carbonato de etileno e carbonato de propileno.

Os seguintes são usados para realizar o processo de acordo

com a invenção:

(a) pelo menos um agente de curtimento orgânico, em particular pelo menos um agente de curtimento orgânico que é selecionado entre aldeídos, dialdeídos e compostos que possam eliminar formaldeído, acetaldeído ou dialdeídos em um pH ácido, em particular em um meio aquoso a um pH na faixa de desde 1,5 até 6,5. Os aldeídos preferidos são formaldeído, acetaldeído e ácido glioxálico. Os dialdeídos preferidos são glioxal e os compostos de fórmula geral $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_x-\text{CHO}$, em que x pode ser um número inteiro na faixa de 1 a 10, de preferência de desde 2 a 7 e muito particularmente de preferência 3 ou 4. O composto de fórmula $\text{OHC}-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$ corresponde ao glutaraldeído.

Os compostos preferidos que podem eliminar formaldeído ou dialdeídos, em particular em um meio aquoso a um pH na faixa de 1,5 até 6,5, são, por exemplo, dímeros, trímeros, polímeros, hidratos, dihidratos, acetais, hemiacetais e acilais de formaldeído, acetaldeído ou dialdeídos. Os seguintes podem ser mencionados como exemplos:



em que cada R^1 pode ser o mesmo ou diferente e é selecionado entre C_1 - C_{10} -alquila, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, isoheptila, n-octila, n-nonila, n-decila, de preferência C_1 - C_6 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, tert-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, particularmente de preferência C_1 - C_4 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila e, muito particularmente, de preferência metila,

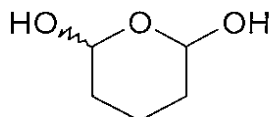
C₁-C₃-acila, por exemplo, formila, acetila ou propionila e, em particular hidrogênio.

Outros compostos adequados que podem eliminar dialdeídos no pH ácido são divulgados, por exemplo, na WO 03/95681 e na WO 04/67782.

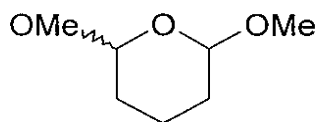
Outros compostos adequados que podem eliminar dialdeídos no pH ácido são bisoxazolidinonas derivadas, por exemplo, de OHC-(CH₂)_x-CHO.

Outros compostos adequados que podem eliminar formaldeído ou acetaldeído no pH ácido são sais de tetrakishidroxi metilfosfônio e sais de tetrakishidroxi etilfosfônio, em particular o cloreto de tetrakishidroxi etilfosfônio.

O agente de curtimento orgânico (a) é muito particularmente de preferência selecionado entre glutaraldeído, por exemplo, como o dihidrato cíclico



ou como o dimetil acetal



(Me = CH₃)

Além disso, as peles de animais são tratadas com uma mistura (b) de

(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico, de preferência pelo menos um ácido C₄-C₁₂-dicarboxílico olefinicamente insaturado ou particularmente de preferência pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico alifático, por exemplo, ácido malônico, ácido metilmalônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido citracônico, ácido metacônico, ácido glutárico, ácido itacônico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido pimélico,

ácido ftálico, ácido tereftálico e ácido isoftálico, em particular, ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico.

(b2) pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C₁-C₃-monocarboxílicos, ácido fórmico, ácido acético ou ácido propiônico, ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos, por exemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico ou ácido isoftálico, de preferência ácidos C₄-C₁₂-dicarboxílicos olefinicamente insaturados ou particularmente de preferência ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos alifáticos, por exemplo, ácido malônico, ácido metilmalônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido citracônico, ácido metacônico, ácido glutárico, ácido itacônico, ácido adípico, ácido sebácico e ácido pimélico, em particular, ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico.

Se for selecionado outro composto ácido (b2) entre os ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos, o ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico (b2) evidentemente não é o mesmo que o ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico (b1).

Os ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos (b1) e/ou outro composto ácido (b2) selecionado entre os ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos e os ácidos C₁-C₃-monocarboxílicos, podem, em cada caso, ser usados como ácido livre na forma de sais dos mesmos. Por exemplo, os sais de metal alcalino, tais como sais de sódio ou de potássio podem ser mencionados como sais. Em princípio, sais de aminas, tais como, por exemplo, H_{1-y}N(R²)_y, também são adequados.

R² em cada caso são idênticos ou diferentes e, independentemente um do outro, são selecionados entre C₁-C₄-alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila e tert-butila e muito particularmente de preferência metila ou etila e w-hidróxi-C₂-C₄-alquilenos, tais como, por exemplo, 3-hidroxi-propila, 4-hidroxi-butila e, em particular, 2-hidroxietila.

Em uma modalidade da presente invenção, os ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos (b1) usados e/ou outro composto ácido (b2), selecionado entre

os ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos e os ácidos C₁-C₃-monocarboxílicos, são parcialmente neutralizados.

Em uma modalidade da presente invenção, o tratamento é efetuado com uma mistura que compreende dois ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos diferentes e um ácido C₁-C₃-monocarboxílico.

Em uma modalidade da presente invenção, o ácido adípico, como o ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico (b1) e dois outros compostos ácidos (b2), em particular um ácido a C₃-C₁₂-dicarboxílico e um ácido C₁-C₃-mono, são selecionados.

Em uma modalidade da presente invenção, o ácido adípico, como o ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico (b1) e dois outros compostos ácidos (b2), em particular dois ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos, de preferência ácido glutárico e ácido succínico, são selecionados.

O processo de acordo com a invenção é, de preferência, realizado em solução aquosa. Por exemplo, tambores, de preferência tambores giratórios e, em particular, tambores giratórios que possuem chicanas, podem ser mencionados como aparelhagens adequadas.

Em uma modalidade da presente invenção, o agente de curtimento orgânico (a) e a mistura (b) são usados em uma razão em peso de desde 100: 1 até 1: 1, de preferência de desde 5: 1 até 1,5: 1.

Em uma modalidade da presente invenção, a pele de animal é tratada com desde 0,1 até 10 % em peso de agente de curtimento (a), baseado no peso raspado, de preferência desde 1,5 até 5 % em peso.

Em uma modalidade da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado a uma temperatura na faixa de 15 até 50 °C, de preferência de desde 20 até 35 °C.

Em uma modalidade da presente invenção, é estabelecido um pH na faixa de 2,0 até 6,5, de preferência desde 2,8 até 5,0, para a realização do processo de acordo com a invenção.

Em uma modalidade da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado durante um período de tempo de desde 5 minutos até 24 horas, de preferência de desde 60 minutos até 6 horas.

5 O processo de acordo com a invenção pode ser realizado usando água branda, por exemplo, água de desde 0 até 7 °dH (dureza alemã). E uma modalidade em particular da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado usando-se água de dureza média, por exemplo, água de desde 7 até 19 °dH, de preferência com água dura ou pelo menos de 20 até 200 °dH.

10 Em uma modalidade da presente invenção, são adicionados um ou mais corantes para couro enquanto está sendo realizado o processo de acordo com a invenção. Em uma outra modalidade, o processo de acordo com a invenção é realizado sem a adição de corantes para couros.

15 Em uma modalidade da presente invenção, são adicionados um ou mais agentes de curtimento isentos de cromo enquanto está sendo realizado o processo de acordo com a invenção, por exemplo, agentes de curtimento minerais, por exemplo, compostos de alumínio, em particular sulfato de alumínio ou alúmen, compostos de zircônio, tal como, por exemplo, $Zr(SO_4)_2$ ou $ZrSO_4(OH)_2$ ou compostos de titânio, tal como, por exemplo, $Ti(SO_4)_2$ ou $TiSO_4(OH)_2$, agentes de curtimento de resina, agentes de curtimento de vegetais ou agentes de curtimento enzimáticos ou agentes de curtimento sintéticos, tais como, por exemplo, condensados de compostos de carbonila, tal como, por exemplo, formaldeído, com um ou mais ácidos sulfônicos aromáticos. Além disso, podem ser adicionados um ou mais dispersantes, em particular um ou mais tenso ativos não iônicos, por exemplo, C_6 - C_{20} -álcoois alifáticos polietoxilados, ramificados ou de cadeia reta.

25 Em uma modalidade da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado como pré-curtimento ou como curtimento.

Para a realização do processo de acordo com a invenção, o

agente de curtimento orgânico (a) e a mistura (b) podem ser medidos separadamente ou, de preferência, juntos.

Em uma modalidade especial da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado como recurtimento, por exemplo a um pH na faixa de 3 a 6 e a uma temperatura na faixa de 20 a 65 °C.

Em uma variante especial da presente invenção, o processo de acordo com a invenção é realizado de uma maneira tal que, durante a piquelagem, o tratamento é efetuado com

- (a) pelo menos um agente de curtimento orgânico e
- (b) uma mistura de
 - (b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico
 - (b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

A variante da presente invenção mencionada em ultimo lugar é realizada partindo de peliças.

Para a realização da variante da presente invenção mencionada em ultimo lugar, podem ser adicionados um ou mais halogenetos de metal alcalino, em particular, cloreto de sódio, por exemplo desde 1 até 10 % em peso, baseado na peliça, de preferência desde 4 até 7 % em peso. No entanto, o halogeneto de metal alcalino pode ser completamente ou proporcionalmente substituído por polímeros iônicos.

O tempo de residência das peliças na piquelagem na variante da presente invenção mencionada em ultimo lugar é, por exemplo, de desde 10 minutos até 24 horas, de preferência de desde 15 minutos até 2 horas e particularmente, de preferência, de desde 15 até 45 minutos.

A piquelagem na variante da presente invenção mencionada em ultimo lugar ocorre sob condições de outro modo costumeiras em curtimento; a temperatura é de desde 10 até 35 °C e a pressão é de desde 1 até 10 bar, a pressão atmosférica sendo particularmente conveniente.

Depois que foram realizadas uma ou mais das etapas descritas acima do processo de acordo com a invenção, recurtimento, por exemplo, usando-se um ou mais agentes de curtimento sintéticos, agentes de curtimento de resina ou agentes de curtimento de vegetais ou misturas dos reagentes de
5 curtimento mencionados acima e além disso amaciamento com óleo ou gordura, obtenção de hidrofobicidade e processamento podem ser efetuados por métodos por si conhecidos.

Os produtos semi-acabados e o couro produzido pelo processo de acordo com a invenção são distinguidos, até mesmo com o uso de água
10 dura, por uma brancura particularmente boa, um bom volume e maciez e particularmente pequena tendência ao amarelecimento e são particularmente adequados para a produção de artigos de vestuário, tais como, por exemplo, casacos, jaquetas, cintos, calçados e luvas e, além disso, peças de mobília e peças internas de automóveis. Além disso, os produtos semi-acabados
15 produzidos pelo processo de acordo com a invenção têm uma capacidade de serem raspados boa até muito boa e um comportamento de murchamento bom a muito bom e podem ser facilmente processados para fornecer couro.

A presente invenção além disso se refere a formulações, em particular a formulações aquosas, que compreendem

- 20 (a) pelo menos um agente de curtimento orgânico e
(b) uma mistura de
(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico
(b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre C₁-C₃-mono- ou ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

25 O agente de curtimento orgânico (a) e a mistura (b) são como definidos acima.

Em uma modalidade da presente invenção, os agentes de curtimento orgânicos (a) são selecionados entre aldeídos, dialdeídos e compostos que podem eliminar formaldeído, acetaldeído ou dialdeído a um

pH ácido na presença de água. O glutaraldeído é muito particularmente, de preferência, selecionado como o agente de curtimento (a).

Em uma modalidade da presente invenção, a mistura (b) compreende pelo menos dois ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos selecionados entre ácido adípico, ácido glutárico, ácido maléico e ácido succínico ou sais dos mesmos.

As formulações de acordo com a invenção podem compreender, por exemplo, na faixa de desde 30 até 80 % em peso de água.

As formulações de acordo com a invenção podem, de preferência, ter um pH na faixa de 2,5 até 6,5, particularmente de preferência na faixa de 3,0 a 5,0,

As formulações de acordo com a invenção podem compreender, por exemplo, juntas na faixa de desde 10 até 70 % em peso de agente de curtimento orgânico (a), de preferência desde 15 até 40 % em peso, na faixa de desde 2,5 até 50 % em peso de mistura (b), de preferência desde 5 até 25 % em peso, os dados de % em peso estando baseados na formulação total de acordo com a invenção e o restante sendo, por exemplo, água.

A mistura (b) presente na formulação de acordo com a invenção pode compreender, por exemplo, em associação na faixa de desde 30 até 99 % em peso de ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico (b1), em associação na faixa de desde 1 até 70 % em peso de outro composto ácido (b2), os dados em % em peso estando baseados na mistura (b).

As formulações de acordo com a invenção são particularmente adequadas para a realização do processo descrito acima de acordo com a invenção.

A presente invenção, além disso, refere-se ao uso das formulações de acordo com a invenção para a produção de couro, por exemplo para pré-curtimento, curtimento ou re-curtimento ou na piquelagem. A presente invenção, além disso, refere-se a um processo para a produção de

couro, por exemplo a um processo para pré-curtimento, curtimento ou re-
curtimento ou para piquelagem, que usa a formulação de acordo com a
invenção. O pré-curtimento e o curtimento são particularmente preferidos. No
entanto, a formulação de acordo com a invenção também pode ser usada
5 especialmente na piquelagem.

A presente invenção, além disso, refere-se a produtos semi-
acabados e a couros, produzidos pelo processo de acordo com a invenção. Os
couros de acordo com a invenção são distinguidos, até mesmo com o uso de
água dura, pela boa brancura, boa formação de volume e maciez e por uma
10 tendência particularmente pequena a amarelecimento e são particularmente
adequados para a produção de artigos de peças de vestuário, tais como, por
exemplo, casacos, jaquetas, cintos, calçados, em particular couro para
revestimento interno e para a parte superior e luvas e além disso, peças de
móvel e peças internas de automóveis. Além disso, os produtos semi-
15 acabados produzidos pelo processo de acordo com a invenção têm capacidade
de serem raspados boa a muito boa e comportamento de murchamento bom a
muito bom e podem ser processados muito facilmente para fornecer couros.

A presente invenção, além disso, refere-se a um processo para
a preparação de formulações de acordo com a invenção, também denominado
20 a seguir processo de preparação de acordo com a invenção. Para a realização
do processo de preparação de acordo com a invenção, por exemplo, é
preparada em água, primeiro uma mistura (b) de pelo menos um ácido C₃-C₁₂-
dicarboxílico (b1) e pelo menos um outro composto ácido (b2), selecionado
entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos e, se apropriado,
25 parcialmente ou completamente neutralizada com uma base, tal como, por
exemplo, sal básico de metal alcalino, por exemplo sais de potássio ou de
sódio, tais como carbonatos ou bicarbonatos, em particular hidróxido de sódio
ou com amônia ou uma amina orgânica e então é misturado pelo menos um
agente de curtimento orgânico (a).

A invenção é explicada pelos exemplos de processamento.

I. Preparação de formulações de acordo com a invenção

I.1 Preparação de formulação F-1 de acordo com a invenção

Foram adicionados 18 g (123 mmoles) de ácido adípico (b1-1),
5 12 g (102 mmoles) de ácido succínico (b2-1) e 3 g (65 mmoles) de ácido fórmico concentrado (b2-2) e 210 ml de água destilada foram misturados entre si em um recipiente agitado. 8 g de uma solução aquosa a 50 % de concentração em peso de hidróxido de sódio (correspondente a 100 mmoles de NaOH). 240 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de glutaraldeído (a-
10 1) foram então adicionadas, depois de serem medidas, com agitação. Foi obtida a formulação aquosa F-1 de acordo com a invenção. A formulação aquosa F-1 de acordo com a invenção tinha um pH de desde 3 até 4.

I.2 Preparação da formulação F-2 de acordo com a invenção

22 g (151 mmoles) de ácido adípico (b1-1), 8 g (69 mmoles)
15 de ácido maléico (b2-3) e 2,5 g (26 mmoles) de propionato de sódio (b2-4) e 210 ml de água destilada foram misturados entre si em um recipiente agitado. Foram adicionados 8 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de hidróxido de sódio (correspondente a 100 mmoles de NaOH). 240 g de uma solução aquosa a 50 % em peso de glutaraldeído (a-1) foram então adicionadas,
20 depois de serem medidas, com agitação. A formulação aquosa F-2 de acordo com a invenção tinha um pH de desde 3 até 4.

Foi usada uma solução aquosa a 50 % em peso de glutaraldeído, pH de 3 a 4, como formulação comparativa V-F-3.

II. Produção de couro

25 A seguir, os dados em % em peso estão baseados no material de partida (corte, peliça, pele) usado respectiva etapa, a não ser se for expressamente afirmado de outra maneira. As etapas de tratamento foram efetuadas à temperatura ambiente, a não ser se for expressamente afirmado de outra maneira.

Foi usada água de 24 °dH, a não ser se for expressamente afirmado de outra maneira. LVU: Unidades Löhlein-Volhard, que podem ser determinadas, por exemplo, por métodos que estão baseados na degradação de caseína por uma enzima a ser investigada e titulação subsequente dos grupos carboxila liberados com NaOH 0,1 N. Uma LVU corresponde a 0,00575 ml de NaOH 0,1 N.

II.1 Trabalho Preliminar: Tratamento com Cal e Descalcificação

II.1.1 Tratamento com cal com descalcificação subsequente com ácido bórico

40 kg de peles de gado (material do Sul da Alemanha) foram deixados de molho e foram tratados com cal com 3 % em peso de cal, 1,5 % em peso de sulfeto de sódio e 0,7 % em peso de bissulfeto de sódio em uma duração de banho de 150 % durante 16 horas. Foram então efetuadas lavagem com água, retirada da carne e cortes até uma espessura de fenda de 2,5 mm. Foram obtidas fendas e foram cortados em duas metades por gado.

Em um tambor giratório que tem chicanas, 100 % em peso de água, 0,4 % em peso de ácido bórico e 0,1 % em peso de ácido fórmico e 0,1 % em peso de Na₂SO₃ foram adicionados ao gado. Foi efetuado tratamento no tambor durante um período de tempo de 30 minutos. Depois disso, a solução foi descarregada e 50 % em peso de água, 1,0 % em peso de ácido bórico e 0,2 % em peso de ácido fórmico e 0,1 % em peso de Na₂SO₃ foram adicionados. Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 45 minutos e foram adicionados ainda 100 % em peso de água e, além disso, 0,5 % em peso de pancreatina comercialmente disponível com 1000 LVU/g e 0,1 % em peso de um tenso ativo (2-etilhexanol etoxilado com 6 equivalentes de óxido de etileno). Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 30 minutos a 32 °C. Depois disso, a solução foi descarregada e as peliças Bl-1 descalcificadas foram lavadas duas vezes com 150 % em peso de água cada vez.

II.1.2 Tratamento com cal com descalcificação subsequente com sais de amônio

40 kg de peles de gado (material do Sul da Alemanha) foram deixados de molho e foram tratados com cal com 3 % em peso de cal, 1,5 % em peso de sulfeto de sódio e 0,7 % em peso de bissulfeto de sódio em uma duração de banho de 150 % durante 16 horas. Foram então efetuadas lavagem com água, retirada da carne e cortes até uma espessura da fissura de 2,5 mm. Foram obtidos fissuras e foram cortados em duas metades por gado.

Em um tambor giratório que tem chicanas, 100 % em peso de água, 0,35% em peso de NH_4Cl e 0,15 % em peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,1% em peso de Na_2SO_3 foram adicionados na fissura do gado. Foi efetuado tratamento no tambor durante um período de tempo de 30 minutos. Depois disso, a solução foi descarregada e 50 % em peso de água, 0,8 % em peso de NH_4Cl e 0,4% em peso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 0,1 % em peso de Na_2SO_3 foram adicionados. Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 45 minutos e foram adicionados ainda 100 % em peso de água e, além disso, 0,5 % em peso de pancreatina comercialmente disponível com 1000 LVU/g e 0,1 % em peso de um tenso ativo (2-etilhexanol etoxilado com 6 equivalentes de óxido de etileno). Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 30 minutos a 32 °C. Depois disso, a solução foi descarregadas e as peles BI-2 descalcificadas foram lavadas duas vezes com 150 % em peso de água cada vez.

II.1.3 Tratamento com cal com descalcificação subsequente com carbonatos orgânicos

40 kg de peles de gado (material do Sul da Alemanha) foram deixados de molho e foram tratados com cal com 3 % em peso de cal, 1,5 % em peso de sulfeto de sódio e 0,7 % em peso de bissulfeto de sódio em uma duração de banho de 150 % durante 16 horas. Foram então efetuadas lavagem com água, retirada da carne e cortes até uma espessura de fissura de 2,5 mm. Foram obtidas fissuras e foram cortados em duas metades por gado.

Em um tambor giratório que tem chicanas, 100 % em peso de água, 0,15% em peso de carbonato de etileno e 0,15% em peso de carbonato de propileno e 0,1% em peso de Na₂SO₃ foram adicionados na fissura do gado. Foi efetuado tratamento no tambor durante um período de tempo de 30 minutos. Depois disso, a solução foi descarregada e 50 % em peso de água, 0,6 % em peso de carbonato de etileno e 0,6 % em peso de carbonato de propileno e 0,1 % em peso de Na₂SO₃ foram adicionados. Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 45 minutos e foram adicionados ainda 100 % em peso de água e, além disso, 0,5 % em peso de pancreatina comercialmente disponível com 1000 LVU/g e 0,1 % em peso de um tenso ativo (2-etilhexanol etoxilado com 6 equivalentes de óxido de etileno). Foi efetuado tratamento no tambor durante mais 30 minutos a 32 °C. Depois disso, a solução foi descarregada e as peliças B1-3 descalcificadas foram lavadas duas vezes com 150 % em peso de água cada vez.

15 II.2 Piquelagem

As soluções de piquelagem PF-1 a PF-4 foram preparadas por misturação das substâncias de acordo com a tabela 1 e completando com água. As soluções de piquelagem PF-1 a PF-4 que podem ser assim obtidas tinham um pH de 2,8.

20 Tabela 1 Composição das soluções de piquelagem PF-1 a PF-4 usadas

	H ₂ SO ₄ [g/l]	HCOOH [g/l]	NaCl [°Be]	MgCl ₂ [mmol/l]	CaCl ₂ [mmol/l]	[°dH]
PF-1	15	8	7,0	-	-	0
PF-2	15	8	7,0	0,54	3	20
PF-3	15	8	7,0	1,1	6,1	40
PF-4	15	8	7,0	2,7	15,3	100

MgCl₂ foi usado na forma de um hexahidrato.

25 Cada uma das peliças descalcificadas provenientes de B1-1 a B1-3 foi cortada ao meio e tratada em tambores separados durante um período de tempo de 90 minutos com 150 % em peso de uma das soluções de piquelagem PF-1 a PF-4 (cf. tabela 2). Foram obtidas as peliças piqueladas

PB-1 a PB-12. Cada uma das PB-1 a PB-12 foi cortada em três pedaços de igual tamanho, cada um tendo um peso de peliça de 1,5 kg.

II.3 Pré-curtimento e curtimento (método geral)

Em um tambor giratório com chicanas, 120 % em peso de solução de piquelagem proveniente de II.2 e então 3 % em peso da formulação F-1 ou F-2 de acordo com a invenção (exemplos de acordo com a invenção) ou da formulação comparativa V-F-3 foram adicionados a uma peça de peliça piquelada proveniente de II.2. Foi efetuado tratamento em tambor durante 30 minutos e então 3 % em peso de agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, exemplo K1, foram adicionados. O tratamento em tambor foi efetuado durante mais 90 minutos e então foi efetuada basificação com uma mistura (razão em peso 1: 2) de formiato de sódio e de condensado de ácido naftalenossulfônico / formaldeído, preparado de acordo com a US 5.186.846, exemplo de "Dispersante 1", a um pH de 4. O produto semi-acabado que pode ser assim obtido foi lavado duas vezes com água, murchado e raspado até uma espessura de 1,8 mm. O comportamento de murchamento, a capacidade de ser raspado e a brancura foram avaliados. Além disso, foi determinada a temperatura de encolhimento.

As temperaturas de encolhimento foram determinadas de acordo com o procedimento da DIN 53 336 (1977), o processo tendo sido modificado como a seguir:

Ponto 4.1: Os pedaços de amostra tinham as dimensões de 3 cm x 1 cm; a espessura não foi determinada.

Ponto 4.2: Apenas um corpo de prova foi testado por amostra de couro, em vez de 2 corpos de prova.

Ponto 6: Omitido

Ponto 7: A secagem em um dessecador a vácuo foi omitida.

Ponto 8: A temperatura de encolhimento foi medida quando o mostrador voltava para o ponto de partida.

Para a avaliação dos couros acabados, foi efetuado re-curtimento pelo método citado no exemplo II.4.

Os resultados da testagem as características de desempenho são apresentados nas tabelas 2 e 3.

5 II.4 Método geral para re-curtimento

150 % em peso de água foram adicionados ao produto semi-acabado de acordo com o exemplo II.3 em um tambor giratório com chicanas. As seguintes substâncias foram adicionados em cada caso a intervalos de 15 minutos:

10 2 % em peso de agente de engraxamento C2 da WO 03/70988,
4 % em peso de uma solução aquosa a 30 % em peso de homopolímero de ácido metacrílico, parcialmente neutralizado com NaOH e que tem os seguintes dados analíticos: M_n 10 000 g/mol; valor de Fikentscher K: 12 (determinado como uma solução aquosa a 1 % em peso), viscosidade da
15 solução a 30 % em peso: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23 °C), pH 5,1.

5 % em peso de agente de curtimento sulfona da EP-B 0 459 168, exemplo K1.

Foram então medidas as seguintes substâncias: 4 % em peso de um agente de curtimento vegetal (quebracho), 4 % em peso de resina
20 melamina / formaldeído (resina agente de curtimento), mais 2 % em peso de agente de solução gordurosa C2 da WO 03/70988 e 2 % em peso de uma mistura corante marrom que tinha a composição a seguir:

70 partes em peso de corante da EP-B 0 970 148, exemplo
2.18,

25 30 partes em peso de Acid Brown 75 (complexo de ferro), Color Index 1.7.16.

Foi efetuado tratamento em tambor durante uma hora a 30 °C, um pH de 3,6 foi estabelecido com ácido fórmico e mais 5,5 % em peso de agente de solução gordurosa C2 da WO 03/70988 foram adicionados. A

acidificação até um pH de 3,2 foi efetuada com ácido fórmico e foi retirada uma amostra da solução.

Os couros que foram assim obtidos foram lavados duas vezes com 100 % em peso de água, armazenados úmidos durante toda a noite e, depois de murchar, foram secos em uma armação com articulação a 50 °C. Foram obtidos os couros L-1 a L-24 de acordo com a invenção e os couros comparativos V-L-25 a V-L-36. Depois de pendurados, os couros foram avaliados como descrito a seguir.

A avaliação foi efetuada de acordo com um sistema de classificação de desde 1 (muito bom) até 5 (fraco). A avaliação da brancura e do nivelamento foi efetuada visualmente. O comportamento de murchamento foi avaliado em cada caso a uma pressão idêntica de murchamento de 100 bar na base da qualidade da desidratação e da estrutura da fibra no lado da carne (fibras isoladas com leve adesão da fibra representam o estado ideal). A capacidade de ser raspada foi avaliada à base do nivelamento do resultado da raspagem sobre a superfície, as raspas (fibras isoladas, estrutura solta), a morfologia do lado da carne (pode ocorrer um endurecimento irreversível não intencional como um resultado do desenvolvimento da temperatura) e a persistência de raspas (incômodas) no lado da carne.

A avaliação do volume, da rigidez do grão e da maciez foi efetuada em cada caso em comparação direta por técnicos da fabricação de couro treinados apropriadamente.

Tabela 2: Couros produzidos

Couro	Formulação	Descalcificação (processo)	Solução de Piquelagem
L-1	F-1	II.1,1	PF-1
L-2	F-1	II.1,1	PF-2
L-3	F-1	II.1,1	PF-3
L-4	F-1	II.1,1	PF-4
L-5	F-1	II.1,2	PF-1
L-6	F-1	II.1,2	PF-2
L-7	F-1	II.1,2	PF-3
L-8	F-1	II.1,2	PF-4
L-9	F-1	II.1,3	PF-1
L-10	F-1	II.1,3	PF-2

L-11	F-1	II.1,3	PF-3
L-12	F-1	II.1,3	PF-4
L-13	F-2	II.1,1	PF-1
L-14	F-2	II.1,1	PF-2
L-15	F-2	II.1,1	PF-3
L-16	F-2	II.1,1	PF-4
L-17	F-2	II.1,2	PF-1
L-18	F-2	II.1,2	PF-2
L-19	F-2	II.1,2	PF-3
L-20	F-2	II.1,2	PF-4
L-21	F-2	II.1,3	PF-1
L-22	F-2	II.1,3	PF-2
L-23	F-2	II.1,3	PF-3
L-24	F-2	II.1,3	PF-4
V-L-25	V-F-3	II.1,1	PF-1
V-L-26	V-F-3	II.1,1	PF-2
V-L-27	V-F-3	II.1,1	PF-3
V-L-28	V-F-3	II.1,1	PF-4
V-L-29	V-F-3	II.1,2	PF-1
V-L-30	V-F-3	II.1,2	PF-2
V-L-31	V-F-3	II.1,2	PF-3
V-L-32	V-F-3	II.1,2	PF-4
V-L-33	V-F-3	II.1,3	PF-1
V-L-34	V-F-3	II.1,3	PF-2
V-L-35	V-F-3	II.1,3	PF-3
V-L-36	V-F-3	II.1,3	PF-4

Tabela 3: Resultados de testagem das características do desempenho

Couro	Temperatura de encolhimento	Brancura de branco úmido	Comportamento de murchamento do branco úmido	Capacidade de raspagem do branco úmido	Nivelamento do Couro	Volume do couro	Rigidez do Grão do couro	Maciez do couro
L-1	78	1,5	2	1	2	2,5	2,0	1,5
L-2	76	1,5	1	2	2	2,5	2,0	1,5
L-3	79	1,0	1	1	1	2,0	2,0	2,0
L-4	77	1,5	1	1	2	2,0	2,0	1,5
L-5	75	2,0	2	2	2	2,5	2,0	1,5
L-6	76	1,5	2	2	2	3,0	2,0	2,5
L-7	77	2,0	2	1	2	2,5	2,5	2,0
L-8	74	2,0	2	2	2	3,0	3,0	2,0
L-9	74	2,0	1	1	1	2,0	2,0	2,0
L-10	75	1,5	1	1	1	2,5	2,0	2,5
L-11	76	1,5	1	1	2	1,5	2,0	2,5
L-12	74	2,5	2	2	1	2,0	2,5	2,5
L-13	76	1,5	1	1	2	1,5	1,5	3,0
L-14	73	1,5	1	1	2	1,0	1,5	2,0
L-15	75	2,0	2	1	1	1,5	2,0	2,0
L-16	76	2,0	2	2	1	2,5	2,0	2,0
L-17	77	2,0	3	1	2	2,0	2,0	2,5
L-18	75	2,5	2	2	3	2,0	2,0	2,5
L-19	75	2,5	2	1	2	2,5	2,0	3,0

L-20	76	2,0	2	2	2	2,5	2,5	2,5
L-21	75	2,0	2	2	2	2,0	2,0	2,0
L-22	74	2,5	2	2	2	2,0	1,5	2,0
L-23	76	2,5	1	1	2	2,0	2,5	2,0
L-24	75	2,0	1	2	2	2,0	2,5	2,5
V-L-25	75	2,5	3	2	3	3,0	2,5	2,5
V-L-26	73	2,5	3	3	3	2,5	2,0	3,0
V-L-27	74	3,0	3	4	4	3,5	3,0	3,0
V-L-28	73	3,0	4	4	4	3,0	3,0	3,0
V-L-29	75	3,0	4	4	4	3,5	3,0	3,0
V-L-30	74	4,5	4	4	3	4,0	3,0	3,5
V-L-31	73	4,5	4	5	5	3,0	4,0	4,0
V-L-32	72	5,0	4	5	5	3,5	4,0	4,0
V-L-33	72	3,0	3	3	4	3,0	3,0	3,0
V-L-34	73	4,0	4	4	3	3,0	3,0	3,0
V-L-35	71	3,5	4	4	4	3,0	4,0	3,0
V-L-36	70	4,0	3	5	4	4,5	3,5	4,0

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que, depois do tratamento com cal, descalcificação e, se apropriado, piquelagem, as peles de animal são tratadas com

- 5 (a) pelo menos um agente orgânico de curtimento e
(b) uma mistura de
(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico
(b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os agentes de curtimento orgânicos (a) são selecionados entre aldeídos, dialdeídos e compostos que possam eliminar formaldeído, acetaldeído ou dialdeídos em um pH ácido, na presença de água.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o agente de curtimento orgânico (a) selecionado é o glutaraldeído.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a mistura (b) compreende pelo menos dois ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos selecionados entre ácido adípico, ácido glutárico, ácido maléico e ácido succínico ou sais dos mesmos.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o tratamento é um pré-curtimento ou um curtimento.

25 6. Processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que, durante a piquelagem, as peles de animal são tratadas com
(a) pelo menos um agente orgânico de curtimento e
(b) uma mistura de
(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico
(b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre

os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

7. Formulação, caracterizada pelo fato de que compreende

(a) pelo menos um agente orgânico de curtimento, selecionado de dialdeídos e compostos que possam eliminar dialdeídos em um pH ácido, e

5 (b) uma mistura de

(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico

(b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.

8. Formulação de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o agente de curtimento orgânico (a) selecionado é o glutaraldeído.

9. Formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que a mistura (b) compreende pelo menos dois ácidos C₃-C₁₂-dicarboxílicos selecionados entre ácido adípico, ácido glutárico, ácido maléico e ácido succínico ou sais dos mesmos.

10. Uso das formulações como definidas em qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de ser para a produção de couro.

11. Processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que usa formulações como definidas em qualquer uma das reivindicações 7 a 9.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a formulação como definida em qualquer uma das reivindicações 7 a 9 é usada na piquelagem.

13. Produto semi-acabado e couro, caracterizados pelo fato de serem produzidos por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6 ou 11 e 12.

14. Processo para a preparação de formulações como definidas em qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que é preparada em água, primeiro uma mistura (b) de pelo menos um ácido C₃-C₁₂-

dicarboxílico (b1) e pelo menos um outro composto ácido (b2), selecionado entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos e, se apropriado, parcialmente ou completamente neutralizada e então é misturado pelo menos um agente de curtimento orgânico (a), selecionado de dialdeídos e compostos

5 que possam eliminar dialdeídos em um pH ácido.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE COURO, FORMULAÇÃO, USO DAS FORMULAÇÕES, PRODUTO SEMI-ACABADO E COURO, E, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE FORMULAÇÕES”

5 A invenção refere-se a um processo para a produção de couro, caracterizado pelo fato de que depois do tratamento com cal, descalcificação e, se apropriado, piquelagem, as peles de animal são pré-curtidas ou curtidas com uma mistura de compostos que compreende

(a) pelo menos um agente orgânico de curtimento e

10 (b) uma mistura de

(b1) pelo menos um ácido C₃-C₁₂-dicarboxílico

(b2) e pelo menos um outro composto ácido selecionado entre os ácidos C₁-C₃-mono- ou C₃-C₁₂-dicarboxílicos ou sais dos mesmos.