



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 181**

51 Int. Cl.:
C14C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02766642 .9**

96 Fecha de presentación : **26.04.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1386010**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.02.2004**

54 Título: **Mejoras en el tratamiento del cuero.**

30 Prioridad: **01.05.2001 GB 0110695**
04.12.2001 DK 2001 01798

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2011

73 Titular/es: **BLC LEATHERSELLERS RESEARCH
CENTRE Ltd.**
University College Northampton
Park Campus, Boughton Green Road
Northampton, NN2 7AL, GB

72 Inventor/es: **Covington, Tony**

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 360 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mejoras en el tratamiento del cuero.

5 Campo de la invención

Esta invención concierne a mejoras en el tratamiento de pieles animales para crear cuero. La invención da como resultado una calidad de cuero mejorada, en cuanto a blandura, y rendimiento de área marcadamente aumentada. La invención se aplica particularmente, aunque no exclusivamente, al cuero para vestir y a la producción de cuero de tapizado.

Antecedentes de la invención

El área de un trozo de cuero y, en menor medida, su suavidad se controla primeramente con características estructurales del material del que se hace el cuero, que es piel. Esta materia prima comprende tres capas principales que contribuye cada una a las propiedades de la pieza.

La capa de carne es la parte que ha estado más pegada al cuerpo del animal. Está compuesta por fibras de colágeno que tienen un ángulo claramente bajo de tejido que se extiende casi en paralelo a las superficies del cuero o de la piel. Esto significa que la capa tiene capacidad limitada para extender al distorsionar la piel horizontalmente y por lo tanto limita el área de la piel o cuero.

El curio es la sección central y es la parte más gruesa de la piel original. Está compuesto por una matriz de fibras de colágeno que se interconectan: en el material crudo las fibras tienen un ángulo medio de tejido cerca de 45°. El tejido permite a la piel o cuero adoptar un área más grande, si el ángulo es reducido relajándolo o esforzándolo, o para adoptar un área más reducida, si el ángulo de tejido es aumentado durante los procesos de producción de cuero, por ejemplo hinchando la piel.

El estrato granular es la parte exterior de la piel. Tiene un área más grande que el corion y, porque está compuesto de fibras muy finas, es más débil que el corion, así adopta una disposición retorcida, que permite que se extienda sin sufrir ruptura. La reversibilidad del mecanismo de extensión es posible gracias a la presencia de elastina, una proteína fibrosa que tiene un comportamiento similar al plástico.

El área de la piel o cuero es determinado por el ángulo de cerio de tejido, que a su vez es controlado por el área de la capa de carne, si está presente en el cuero, y el área del estrato granular, que está normalmente presente en el cuero: de los dos mecanismos de control, el más importante es el grano. En el cuero granulado, el granulado también limita la blandura del cuero, ya que la presencia de la elastina tiene un efecto de endurecimiento.

Para aumentar el rendimiento del área y, la suavidad del cuero, se ha propuesto degradar la elastina. La US5,508,195 describe el uso de actividad de elastasa en un método de calcificación. La WO 01/35901 describe el uso de elastasa para aumentar el rendimiento de cuero. La aplicación de enzimas elastolíticas a pieles crudas sin curtir da como resultado el grano de área deseado, pero con el coste de (frecuentemente inaceptable) aflojamiento en el corion. Este efecto se debe al hecho que las formulaciones o productos de encima elastolítica tienen predominantemente una actividad proteolítica lo que causa una degradación considerable tanto al corion en sí como a las proteínas no estructurales que se encuentran en la matriz del corion, lo que contribuye a la creación de las propiedades deseadas del cuero.

Una solución al problema sería degradar la elastina atacándola solo con elastasa. No obstante, no hay ninguna fuente conocida de elastasa que no tenga proteasa. No obstante, separar encimas, para purificar la elastasa, es un proceso muy costoso, que tiene un precio prohibitivo para una producción industrial a gran escala.

50 Resumen de la invención

La presente invención se basa en el hallazgo de que mezclar encimas proteolíticas y elastolíticas puede ser utilizado de manera exitosa para mejorar la suavidad y el área de producción del cuero tratando las pieles curtidas con sales de cromo (III), o agentes curtientes aldehídos.

Según la presente invención se ha proporcionado un proceso para mejorar el área de producción y/o la suavidad del cuero que comprende tratar pieles curtidas de cromo o aldehído con una composición de encimas que es una mezcla de al menos una proteasa y al menos al menos una elastasa.

60 Descripción detallada de la invención

Mezclas de encima que contienen proteasa(s) y elastasa(s) están comercialmente disponibles. Son típicamente derivadas de fuentes de bacterias en forma de una llamada proteasa microbio, que en ausencia de una proceso de purificación costoso también contiene elastasa. La presente invención ventajosamente usa la "proteasa" relativamente poco costosa no purificada. Un ejemplo de una mezcla de encima comercialmente disponible es NovoCor® AX (disponible por Novozymes A/S).

ES 2 360 181 T3

El proceso de esta invención explota la diferencia química del colágeno y la elastina. Estas diferencias se muestran en la Tabla I, que contienen algunos elementos de sus composiciones de aminoácidos: hay alguna disputa en el material publicado que tiene que ver con la composición precisa de aminoácido de esta proteína, de ahí las figuras indicadas son indicativas, basadas en las figuras publicadas.

TABLA I

Composiciones de aminoácidos indicativas de colágeno tipo I y elastina bovina (residuos por 1000 residuos)

Tipo de aminoácido	colágeno Tipo I	Elastina
Acídico (incluido amida)	124	13
Básico	81	9
Apolar	316	570

Se puede observar que la elastina posee un orden de grupo ácido y básico de menor magnitud en cadenas laterales de colágeno y al menos el doble de la cantidad de cadenas laterales apolares.

Las bases de la invención es utilizar para el curtido sales de cromo (III), el cromo (III) es fijado a la proteína en las cadenas laterales acídicas, para que la disponibilidad de tales grupos en colágeno permite que se de el curtido. Parte de la definición de los efectos de curtido es que la proteína adquiere una resistencia a los ataques microbianos, es decir, putrería por la acción de encimas proteolíticas. De ahí, se ha sabido desde hace tiempo que es muy difícil modificar las propiedades de cuero curtido de cromo aplicando encimas proteolíticas, tales como las utilizadas en el proceso que da el curtido. Por otra parte, la falta de grupos acídicos significa que el curtido de cromo tiene poco efecto en la elastina, así que no confiere resistencia enzimática. Por tanto, la elastina en la piel curtida de cromo se mantiene vulnerable a la degradación por elastasa. Consecuentemente, tratar cuero de cromo (cuero curtido con sales de cromo (III)) con una mezcla de encimas que contiene una elastasa y una proteasa dará como resultado una degradación de elastina, pero no daños al colágenos y a otras proteínas no estructurales de curtido.

Es una característica importante del proceso de esta invención que se aplica a cuero curtido con cromo, en el que cromo (III) es de manera covalente atado a la proteína y por lo tanto no está desplazado en solución; si esta fue desplazada, las enzimas serían desactivadas por el efecto de curtido resultante aplicado a ellos mismos. Este ocurriría si, por ejemplo, aluminio (III) o circonio (IV) fueron a ser incluido en el curtido. Procedimientos de curtido con cromo (III) típicos son descritos en Chem. Soc. Rev. 26(2), III, 1997 (Modern Tanning Chemistry - A.D. Covington).

La función del curtido de cromo (III) se aplica también a la reacción covalente en los grupos de aminoácidos, es decir, por reacciones de curtido de aldehído, suponiendo que el reactivo límite no se libera de un estado polimérico por hidrólisis.

Agentes de curtido adecuados aldehídicos incluyen los mismos aldehídos, derivados de aldehído mono y disfuncionales y compuestos que tienen al menos una función aldehídica parcial o una función reactiva de hidroxilo, tal como hidroximetilo, sales de fosfonio, típicamente el sulfato o cloruro, y especialmente oxazolidinas. Se reconoce que los no todos los reticulantes potenciales son aceptables en el lugar de trabajo por su riesgo de toxicidad. Además, todos los derivados de glutaraldehído producen cuero significativamente en color. Por eso, los reticulantes preferidos son las sales de fosfonio de hidroxilo activo, que son significativamente menos tóxicas que la mayoría de los otros reagentes y produce cuero blanco.

Otras reacciones de curtido que pueden ser utilizadas antes del tratamiento corren más riesgo de resultar en un fracaso a la hora de lograr un resultado positivo; tales curtidos incluyen curtido vegetal con un curtido de polifenoles de planta, cuero y resina. La razón es que estas reacciones son volubles, es decir, reversibles, y se confía considerablemente en que se pueda crear interacciones hidrofóbicas con la proteína.

El proceso de la invención es particularmente simple, requiere meramente que se añadan las encimas al cuero durante el proceso normal de neutralización anterior al post curtido convencional. Por este motivo, no hay ningún paso de proceso extra involucrado en tratamiento total de pieles para producir cuero. Esto significa que el tiempo de proceso permanece sin cambios e, importantemente, no hay un gasto capital asociado a esta producción. Esto significa que el nuevo proceso se puede aplicar en todas las curtidurías.

El proceso es sorprendentemente seguro, considerando el daño en el cuero. El pH del cuero no tiene que ser alto, porque la mezcla de encimas puede ser utilizado en una concentración lo suficientemente alta para producir el efecto, sin la necesidad de operar en la optimización del pH para la elastasa. La resistencia del colágeno el alta, aunque puede ser dañada, pero no hasta que se de una alta concentración de proteasa a una temperatura significativamente elevada, es decir, 50°C. Aspectos adicionales de la seguridad del proceso son. La reacción no tiene que ser prolongada para que

ES 2 360 181 T3

la encima penetre, porque el acceso a la elastina es a corta distancia a través de la superficie del grano y la elastina no tiene que ser completamente disuelta, basta con causar una degradación suficiente, para que esta función sea eliminada. La nueva tecnología tiene la ventaja de que no está restringida a actividades relativamente específicas de elastasa y proteasa en la formulación.

La reacción enzimática será llevada a cabo preferiblemente a temperaturas en el rango de 35-45°C, más preferiblemente 40°C, un pH preferiblemente en el rango de pH 5-8, más preferiblemente pH 6-7, y un tiempo de reacción preferiblemente en el rango de 30 a 180 minutos, más preferiblemente en el rango de 60 a 120 minutos. La dosificación de la encima puede preferiblemente estar en el rango de 2 a 10 kg de producto de encima por tonelada de piel, más preferiblemente en el rango de 3 a 5 kg de producto de encima por tonelada de piel. El producto de encima puede tener una actividad medida en unidades Löhlein Volhard (LVU) por gramo en el intervalo de 50,000 LVU/g a 250,000 LVU/g, preferible de 100,000 LVU/g a 150,000 LVU/g.

Una unidad Löhlein-Volhard (LVU) es la cantidad de enzima, que degrada 1.725 mg de caseína bajo las condiciones establecidas aquí. Las proteasas degradan la caseína de una solución de caseína alcalina bajo las siguientes condiciones estándar: temperatura 37°C, pH 8.2 y tiempo de reacción 60 minutos. La reacción detenida añadiendo HCl y caseína no degradada se precipita con sulfato de sodio. El contenido del filtrado de HCl que no está unido a la caseína degradada o sus productos de degradación se determina por la valoración con NaOH. Cuanta más proteína degradada y no precipitable se usa, más ácido habrá en el filtrado. La consumición de NaOH en valoración por volumetría sirve por eso como una medida directa del nivel de actividad proteolítica.

Es una característica sobresaliente de la invención, que la suavidad y la ganancia del área pueden lograrse sin ensanchar el cuero. Esto se debe a dos factores complementarios. Primero, la relajación del corion está limitada por los efectos del curtido, esencialmente fijando la estructura de fibra en su sitio, reteniendo así muchas de las características de manejo del cuero. Segundo, la resistencia de la proteína al ataque proteolítico significa que la proteína no estructural no se elimina ni se disuelve el colágeno, de manera que se mantiene el relleno de la estructura de la fibra. De manera importante, esa resistencia a la degradación incluye la cruce de grano corion, donde el daño se percibe como un ensanche de las capas, lo que resulta en una ruptura pobre, es decir, un gran tensado de la superficie de grano cuando se dobla el cuero. Mantener la estructura "tensa" es un factor determinante de la cualidad vital en el acabado del cuero.

La eficacia de la invención se remarca por el trabamamiento de cuero "de doble cara", por ejemplo, pieles de cordero de lana doméstica inglesa, seguida por un secado tras el curtido de cromo. Este es el peor de los casos, porque la capa de carne sigue estando en su lugar y la presencia de lana en el grano limita la habilidad del grano de relajarse. No obstante, sorprendentemente se halló que el cuero se volvió significativamente más suave y ganó en medida del área; véase el Ejemplo 1 abajo. En el caso de cuero de tapizado de curtido de cromo el aumento del área puede ser considerable, hasta un 10%; véase el ejemplo 2 de abajo. Cuanto más potente sea el efecto en el cuero de tapizado es porque la piel es separada antes del curtido, para que el curtido se aplique solo en el grano separado y se elimina el efecto restrictivo de la capa de carne en la habilidad de las capas de grano y corion a relajarse.

Un mayor impacto de la nueva tecnología está en el incremento de la rentabilidad del producto. Esto se ejemplifica con una curtiduría que procesa 50 toneladas de cuero al día: el beneficio anual añadido aplicando esta invención sería de alrededor de £3M.

Las siguientes tres recetas dan ejemplo del uso propuesto de la encima en el paso de neutralización.

Cuero de tapizado con NOVOCOR AX

Bovino alemán wetblue, 1.1-1.2 mm

Todos los % se refieren al peso raspado:

Proceso	+	%	Producto	°C	Tiempo (min)	Notas
Neutralización		150	Agua	40		
		2.0	Formato Sod.			
		2.0	Tamol NA*		15	
	+	2.0	Bicarbonato Sod.		10	
	+	0.5	Novocor AX		90	PH 6.0-6.3

*Nombre comercial de BASF

ES 2 360 181 T3

Receta 2:

Prenda de piel de cordero de cara doble con Novocor AX

5 Piel de cordero doméstico inglesa

proporción flotante: 15 L/piel

Proceso	+	G/L	Producto	°C	Tiempo(min)	Notas
Neutralización			Agua	35		
		2.0	Formato Sod.		20	
	+					
		2.3	Bicarbonato Sod.		30	PH 6.0-6.3
	+	0.5	Novocor AX		90	PH 6.0
	+	8.0	Coripol MK*			
		2.0	Propilon BNV/W*			
		1.5	Borron SAF*		180	
	+	1.0	Ácido fórmico		180	
* Nombre comercial de TFL						

30

Receta 3:

Recurtición de tapicería con Novocor AX

35 Materia prima: wet blue, vacas danesas, 1.1-1.2 mm

Todos los % se refieren a peso raspado:

Proceso	+	%	Producto	°C	Tiempo(min)	Notas
Neutralización		110	Agua	40		
		1.0	Chromosal B*		60	
	+	2.0	Sellasol NG**			
		2.0	Formato Sod.			
		0.5	Novocor AX			
	+	1.0-	Bicarbonato Sod.		90	PH 6.0-
		1.3	bonato			6.2
*Nombre comercial de BASF, ** Nombre comercial de TFL						

55

60

La invención es posteriormente ilustrada por los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1

65

Pieles de borrego de lana (50 piezas) en el estado del tinte y de la corteza fueron mojadas de nuevo, ajustadas al pH 8.0 con carbonato hidrógeno socio, cuando se tratan con 1.0% en peso Pyrase® 250MP (nombre comercial para una formulación de enzima proteolítico/elastolítica suministrada por Novozymes A/S) a 40°C durante 60 minutos. Pyrase® es una proteasa producida por fermentación sumergida de un bacilo genéticamente modificado.

ES 2 360 181 T3

Después del tinte de la manera normal, se encontró que había una suavidad superior, mejorando notablemente el manejo. La medición del área, reveló que el incremento del área media de los cueros experimentales fue un 3% mayor que en la producción normal. En esta producción, a pesar que el incremento del área es comercialmente importante, el resultado más significativo es la mejora de la calidad en cuanto a la suavidad.

5

Ejemplo 2

En dos procesos separados llevados a cabo en una curtiduría, pieles de tapicería de bovino solo, previamente separadas en el estado encalado y curtido de cromo como de costumbre, donde se neutraliza a pH 7.0, cuando fueron tratados con un 1.0% en peso Pyrase[®] 250MP durante 2 horas a 40°C.

10

TABLA II

15

Resultados medios para ensayos en pieles para tapizado

Tratamiento	Área de wet blue (m ²)	Área de corteza (m ²)	Aumento (%)
Control	5.13	5.69	10.9
Control	5.90	6.53	10.7
Pyrase	5.02	5.98	19.1
Pyrase	5.32	6.41	20.4

20

25

De la tabla II, tras secarlo de manera normal, las pieles experimentales estaban en la media de un 9.0% más de área que pieles de control no tratadas, comprando el área de la corteza con el área wet blue. Además, las pieles tratadas con Pyrase eran casi el doble de fuertes, midiéndolo tanto con la fuerza de rotura y fuerza de tensión.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 360 181 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para mejorar la suavidad y/o rendimiento del área de cuero que comprende suministrar pieles de animal curtidas con sales de cromo (III) o un agente de curtido aldehídico, y tratar las pieles curtidas con una mezcla enzimática que comprende una proteasa y una elastasa.

2. Proceso según la reivindicación 1, donde la mezcla enzimática es una proteasa microbiana con un componente de elastasa.

10 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, donde la mezcla enzimática se añade al baño de neutralización precedente al tratamiento de post-curtido.

15 4. Proceso según todas las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento enzimático se realiza a una temperatura en el intervalo de 35 a 45°C, más preferible alrededor de 40°C.

5. Proceso según todas las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento enzimático se realiza con un pH en el intervalo de pH de 5 a 8, preferiblemente pH de 6 a 7.

20 6. Proceso según todas las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento enzimático se realiza en un tiempo de reacción en el intervalo de 30 a 180 minutos, preferible en el intervalo de 60 a 120 minutos.

25 7. Proceso según todas las reivindicaciones precedentes, donde la dosificación enzimática está en el intervalo de 2 a 10 kg de producto enzimático por tonelada de piel, preferiblemente en el intervalo de 3 a 5 kg de producto enzimático por tonelada de piel.

8. Proceso según la reivindicación 1, donde el tratamiento enzimático se realiza en pieles de borrego de lana con un pH de 8.0 usando 1.0% en peso de una formulación de enzima proteolítica/elastolítica a 40°C durante 60 minutos.

30 9. Proceso según la reivindicación 1, donde el tratamiento enzimático se realiza en pieles bovinas tapizadas con pH 7.0, usando 1.0% en peso de una formulación de enzima proteolítica/elastolítica durante 2 horas a 40°C.

35

40

45

50

55

60

65