



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 529**

51 Int. Cl.:
C14C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08852678 .5**

96 Fecha de presentación : **21.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2215274**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Agente y procedimiento para el curtido de pieles y cueros.**

30 Prioridad: **23.11.2007 EP 07121380**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.09.2011

73 Titular/es: **N-ZYME BIOTEC GmbH**
Riedstrasse 7
64295 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Zotzel, Jens;**
Sarafeddinov, Alla;
Marx, Stefan y
Germann, Heinz-Peter

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 529 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

Agente y procedimiento para el curtido de pieles y cueros

La presente invención se refiere a un procedimiento para el curtido de pieles y cueros y a agentes para la realización del procedimiento.

- 5 En el proceso de curtido el colágeno animal, que representa el componente principal de la piel, se modifica de modo que el cuero que resulta del curtido posee resistencia frente al calor y los microorganismos así como que tras el secado conserva la flexibilidad de la piel curtida.

Esencialmente hoy en día se aplican tres procedimientos de curtido, que se basan en estrategias de reticulación respectivamente distintas:

- 10 1. Curtido mineral con sales metálicas (p.ej. sales de cromo, hierro, aluminio, zirconio). La estabilización lleva por consiguiente al estado de que los iones metálicos se unen en forma de complejo o por medio de interacciones iónicas por las cadenas de aminoácidos al esqueleto peptídico del colágeno.
- 15 2. Curtido vegetal con extractos de plantas (p.ej. mimosa, quebracho, castaña y tara). La estabilización se basa principalmente en los enlaces por puentes de hidrógeno entre los fenoles del curtido y los enlaces peptídicos en el esqueleto del colágeno.
3. Curtido sintético con compuestos orgánicos reactivos (especialmente con aldehídos, como p.ej. glutardialdehído, o isocianatos). La estabilización se realiza principalmente por enlace covalente de los restos de lisina del colágeno.

Además se utilizan procedimientos de curtido combinados, como p.ej. el curtido vegetal-sintético.

- 20 El procedimiento de curtido al cromo, con una proporción mundial superior al 90%, presenta la mayor importancia económica. Los complejos de cromo hidratados, que se disponen entre los grupos carboxilo del ácido glutámico y del ácido aspártico del esqueleto peptídico del colágeno, conducen a un cuero con resistencia y blando. Además de la buena calidad del cuero a conseguir, con el curtiente de cromo se ha establecido una conducción del proceso rápida y económica.

- 25 El uso de metales pesados presenta una serie de inconvenientes. Por ejemplo es sabido que el cromo (VI) en contacto con la piel puede desencadenar reacciones alérgicas. Habitualmente, en el proceso de curtido se utilizan sulfatos de cromo (III). Pero puede formarse cromo (VI) por oxidación de cromo (III), o llegar al proceso de curtido a través de impurezas del curtiente.

- 30 Otros inconvenientes de un curtido cargado con cromo o metales pesados son el costoso tratamiento de las aguas residuales mediante una planta de aguas residuales con recuperación de cromo así como el caro desecho de restos de cuero como virutas de raspado mediante procedimientos de vertedero o incineración.

K. Ding, M.M. Taylor y E.M. Brown describen en American Leather Association Meeting, Paper nº 17 (2006) "Tanning potential of Genipin" que la genipina es adecuada como curtiente, sin embargo produce en el cuero una coloración azul oscuro.

- 35 El documento EP 1 489 135 A1 describe el uso de secoiridoides, en especial de oleuropeína, para la reticulación de biopolímeros, por ejemplo de β -lactoglobulina, caseína y otros biopolímeros. Sin embargo no se describe una aplicación como curtientes para el tratamiento de pieles y cueros. Ha sido objetivo de la presente invención superar algunos de los inconvenientes del estado de la técnica, en especial desarrollar un procedimiento de curtido compatible con el medio ambiente que posibilite con cantidades reducidas de productos químicos la preparación de pieles y cueros curtidos valiosos sin que las pieles y cueros tomen color oscuro.

- 40 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para el curtido de pieles y cueros en el que las pieles y cueros se tratan con curtientes que contienen iridoides deglicosilados y/o secoiridoides deglicosilados, a excepción de genipina.

Los iridoides son sustancias vegetales secundarias que se han encontrado en una multiplicidad de familias de plantas. Pertenecen al gran grupo de los terpenos o isoprenoides. La denominación del cuerpo básico deriva de la especie de hormiga *Iridomyrmex detectus*, que produce el compuesto en su secreción defensiva.

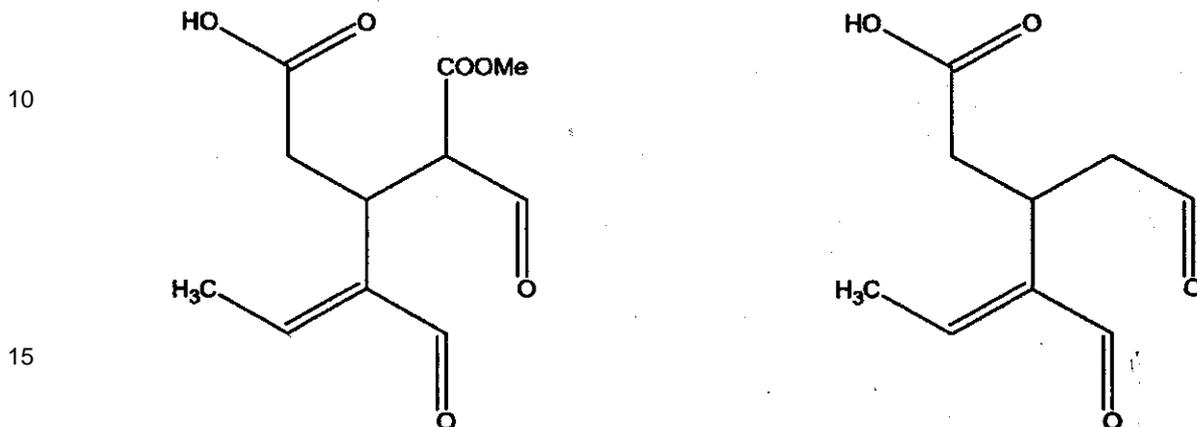
- 45 Típicamente, los iridoides sirven para la defensa de enemigos depredadores de las plantas. Sin embargo, tienen también efecto antimicrobiano y ofrecen a las plantas protección ante los microorganismos. Presentan un sabor extraordinariamente amargo.

Típicamente los iridoides se presentan en las plantas como glicósidos que típicamente están unidos O-

glicosídicamente a monosacáridos, por ejemplo a glucosa.

Por disociación se obtienen los iridoides deglicosilados utilizados conforme a la invención.

5 Son sustancias preferidas del grupo de los iridoides deglicosilados o secoiridoides deglicosilados en especial el oleuropeindial y el ligstrosidial y/o ligustalosidial, el decarbo-metoxi-oleuropeindial y el decarbo-metoxi-ligstrosidial así como el ácido (4E)-4-formil-3-(1-formil-2-metoxi-2-oxoetil)hex-4-enoico y el ácido (4E)-4-formil-3-(2-oxoetil)hex-4-enoico. En lugar de los ácidos libres pueden utilizarse también sales adecuadas, por ejemplo sales alcalinas y alcalinotérreas. Las estructuras de los últimos dos compuestos indicados son las siguientes:



20 En una forma de realización se utilizan aquellos compuestos en los que está presente al menos un anillo de benceno aromático, dado el caso sustituido, como por ejemplo en el oleuropeindial y los correspondientes derivados. Preferiblemente se trata de derivados fenólicos.

Los ligustalósidos están descritos por ejemplo en Hiroshi Kuwajima, Chem. Pharm. Bull. 47 (1999), 1634 - 1637. Los ligustalosidiales se obtienen por disociación de la glucosa del ligustalósido.

Las concentraciones típicas de los curtientes se encuentran en el intervalo de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso. Típicamente se utilizan en solución acuosa, dado el caso con otros coadyuvantes.

25 Básicamente puede utilizarse un valor del pH en el intervalo de 1,5 a 11, prefiriéndose sin embargo un valor del pH de 2 a 7.

Las temperaturas adecuadas se encuentran en el intervalo de 4 a 70°C, siendo especialmente preferidas temperaturas entre 10 y 40°C.

30 En una forma de realización especialmente preferida están los iridoides, los secoiridoides o los correspondientes compuestos deglicosilados (agliconas) de origen vegetal, en especial aquellos que proceden de plantas de la subfamilia de las Oleideae, en especial de hojas de olivo, aguas residuales olivaderas o orujo. Sin embargo, los correspondientes iridoides y secoiridoides o sus agliconas pueden prepararse también sintéticamente. Preferiblemente la disociación de los hidratos de carbono se realiza enzimáticamente.

Los iridoides y secoiridoides o sus agliconas pueden obtenerse también por fermentación.

35 En una forma de realización la reticulación de las proteínas de las pieles y cueros se favorece por adición de otros coadyuvantes, por ejemplo por adición de proteínas, péptidos, hidrolizados de proteínas, poliaminas, quitosana o polilisina.

En una forma de realización el procedimiento conforme a la invención puede combinarse también con curtido mineral, vegetal y enzimático.

40 Es también objeto de la invención el uso de una solución de curtido que contiene de 0,1 a 25% en peso de iridoides deglicosilados, secoiridoides deglicosilados o mezclas de los mismos, a excepción de la genipina o mezclas de la misma, para el curtido de pieles y cueros.

Sorprendentemente los procedimientos de curtido conforme a la invención muestran que además de una reticulación

covalente se produce también una reticulación por enlaces de puente de hidrógeno.

A diferencia de los curtientes vegetales habituales, cuya capacidad de curtido está limitada a los enlaces de puente de hidrógeno con el esqueleto peptídico del colágeno, el enlace covalente proporciona no solamente una unión del curtiente substancialmente más estable sino también una significativa mejora de la consunción del baño de curtido. La mala consunción del curtiente del baño con los elevados contenidos de DQO (demanda química de oxígeno) resultantes de ello de las aguas residuales es un inconveniente esencial del curtido vegetal conocido hasta ahora. A diferencia de los compuestos orgánicos reactivos sintéticos, como por ejemplo el glutaraldehído, con el procedimiento conforme a la invención puede renunciarse no solo a la utilización del aldehído tóxico, sino que también se consigue un precurtido de la piel más intenso. Las sustancias conforme a la invención muestran además una propiedad que confiere relleno y aísla las fibras. De esto resulta una necesidad reducida de sustancias de recurtición con propiedades de relleno o agentes de relleno en el procesamiento subsiguiente.

Conforme a la invención, mediante el procedimiento de curtido, al contrario que en los procedimientos de curtido utilizados industrialmente en el estado de la técnica (curtido mineral o al cromo, (pre)curtido con aldehído y curtido sintético-vegetal) puede renunciarse al proceso antepuesto del piquelado, es decir a la utilización de ácidos con sal común. Evitando la utilización de altas cantidades de sal común, las aguas residuales de curtiduría se descargan de carga salina.

El curtiente natural vegetal conforme a la invención da al cuero una característica de compatibilidad ecológica. Además de esto el cuero obtiene, al contrario que los desagradables olores de un curtido al cromo, un olor claramente perceptible, agradable y percibido como típicamente vegetal.

También en la combinación con el curtido al cromo habitual resultan ventajas. Hay campos de aplicación en los que existen requisitos de procesamiento o utilización especiales, de modo que no puede renunciarse a la utilización de curtientes de cromo (p.ej. en el sector de palas de calzado). La utilización combinada con el procedimiento conforme a la invención tiene la ventaja de que se impiden eficazmente procesos de oxidación por radicales que pueden conducir a una liberación de cromo (VI) tóxico y desencadenante de alergias del cuero.

La invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Figura 1: Curtido de piel de vacuno con ácido (4E)-4-formil-(1-formil-metoxi-2-oxoetil)hex-4-enoico

Figura 2: Curtido de piel de vacuno con genipina

Ejemplo 1

Los derivados de ácido (4E)-4-formil-3-(1-formil-metoxi-2-oxoetil)hex-4-enoico y ácido (4E)-4-formil-3-(2-oxoetil)hex-4-enoico se forman típicamente en solución acuosa en presencia de un catalizador ácido. Para la preparación de los derivados a partir de oleuropeína son adecuados en especial el ácido fosfórico, pero también el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico.

En una forma de realización del procedimiento de preparación se utilizan preferiblemente valores del pH de 0,5 - 4, temperaturas de 20 - 80°C y tiempos de incubación de hasta 48 h. La solución acuosa se ajusta a continuación a un valor del pH de 4 - 8. Para la preparación de una formulación en polvo se elimina el agua por secado por aspersión. La elección de la condición del proceso puede determinarse en adaptación al proceso de preparación por el técnico en la materia.

La incubación de la piel de vacuno descalcada con la formulación de 0,5% de ácido (4E)-4-formil-(1-formil-metoxi-2-oxoetil)hex-4-enoico, 0,1% de hexametáfosfato sódico se realizó durante 18 h a 29°C en 200 ml de agua a un valor del pH de 6. La temperatura de contracción de la piel curtida ascendió a 72°C.

Ensayo comparativo

La incubación de la piel de vacuno descalcada se realizó durante 23 h a 28°C a un valor del pH de 6. La temperatura de contracción de la piel curtida ascendió a 75°C (lado izquierdo, 1% de genipina) o 63°C (lado derecho, 0,5% de genipina). Se mostró la típica coloración azul oscuro.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el curtido de pieles y cueros, caracterizado porque las pieles y cueros se tratan con curtientes que contienen iridoides deglicosilados y/o secoiridoides deglicosilados, a excepción de curtientes que contienen genipina.
- 5 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como curtientes se utilizan oleuropeindial, ligstrosidial y/o ligustalosal.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como curtientes se utilizan decarbo-metoxi-oleuropeindial y decarbo-metoxi-ligstrosidial.
- 10 4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque como curtientes se utilizan el ácido (4E)-4-formil-3-(1-formil-2-metoxi-2-oxoetil)hex-4-enoico y el ácido (4E)-4-formil-3-(2-oxoetil)hex-4-enoico.
5. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los curtientes están presentes en una concentración del 0,1 al 25%, preferiblemente en una solución acuosa del 0,5 al 10%.
6. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a un valor del pH de 1,5 a 11, preferiblemente a un valor del pH de 2 a 7.
- 15 7. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 4 y 70°C, preferiblemente entre 10 y 40°C.
8. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los iridoides y secoiridoides y sus agliconas son de origen vegetal.
- 20 9. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los iridoides y secoiridoides y sus agliconas se obtienen de hojas de olivo, aguas residuales olivareras y orujo.
10. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los iridoides y secoiridoides y sus agliconas se preparan sintéticamente, enzimáticamente o mediante una fermentación.
11. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el curtido se ayuda mediante adición de coadyuvantes adecuados.
- 25 12. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el curtido se ayuda mediante adición de proteínas, péptidos, hidrolizados de proteínas, poliaminas, quitosana o polilisina.
13. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el procedimiento se combina con curtido mineral, vegetal y enzimático.
- 30 14. Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque las pieles y cueros no se colorean de oscuro.
15. Uso de un curtiente que contiene de 0,1 a 25% en peso de secoiridoides deglicosilados y/o iridoides deglicosilados, a excepción de la genipina o mezclas de la misma, para el curtido de pieles y cueros.

Figura 1

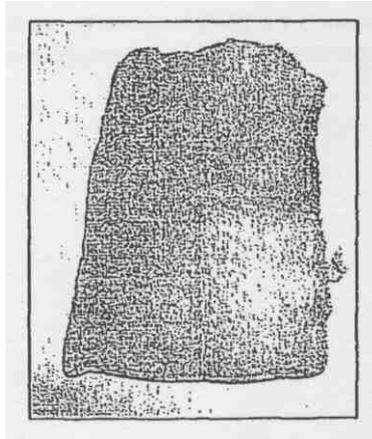


Figura 2

