

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 412**

51 Int. Cl.:

C14C 3/06

(2006.01)

C14C 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09720794 .8**

96 Fecha de presentación: **09.03.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2257649**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE CUERPO CON TENDENCIA REDUCIDA AL AMARILLEAMIENTO.**

30 Prioridad:
13.03.2008 EP 08152701

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.03.2012

72 Inventor/es:
HÜFFER, Stephan;
GARNIER, Sebastien;
BETTE, Virginie;
BOHRES, Edward;
WOLF, Gerhard;
ANNEN, Ulrich y
GLOCKNITZER, Franz

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.03.2012

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 376 412 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de cuero con tendencia reducida al amarilleamiento

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cuero, caracterizado porque se tratan productos semiacabados que contienen Cr(III) en medio acuoso con uno o varios tioéteres con al menos 10 átomos de C por molécula.

Además la presente invención se refiere a cuero y a su uso para la producción de zapatos, muebles y partes interiores de automóviles.

La producción de cueros con tendencia reducida al amarilleamiento, también tras un largo periodo de uso, es una tarea que goza cada vez de más atención. Los cueros que sufren amarilleamiento no tienen sólo un aspecto poco estético, sino que por regla general también disminuyen enormemente sus propiedades mecánicas. De la tendencia al amarilleamiento se hace responsable a diferentes sustancias auxiliares del cuero, por ejemplo los agentes curtientes. Así se conoce que muchos curtientes de policondensado no pueden reducir el amarilleamiento del cuero.

La elección de los agentes engrasantes también puede influir en la tendencia al amarilleamiento.

La producción de cueros con bajo contenido en Cr(VI) es un reto al que se presta cada vez más atención. Pueden formarse trazas de Cr(VI) en cueros que se curtieron con ayuda de compuestos de Cr(III) tales como por ejemplo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Por motivos medioambientales y sanitarios no se desea la formación de Cr(VI) en el cuero. Ya se han realizado diversos ensayos para evitar la formación de Cr(VI) en el cuero.

Así existen numerosos ensayos para evitar completamente, mediante la curtición sin cromo, el contenido en Cr(III) en el cuero y con ello también la formación de Cr(VI). Los cueros de este tipo también pueden utilizarse en algunos casos. Los productos semiacabados curtidos sin cromo también se conocen como "*wet white*" ("blanco mojado"). Sin embargo, los cueros curtidos sin cromo aún son inferiores en muchos casos a los cueros a base de *wet blue* (azul mojado), en lo que se refiere a las propiedades mecánicas. Además muchos cueros a base de *wet white* no son comparables a los cueros a base de *wet blue*, en lo que se refiere al amarilleamiento a largo plazo, de modo que todavía más del 85% del cuero a nivel mundial se produce basándose en curtientes que contienen cromo.

Se ha propuesto añadir ácido L-ascórbico o ácido D-isoascórbico tras la curtición con cromo, véase el documento WO 2007/063047. Sin embargo, la acción del ácido L-ascórbico y del ácido D-isoascórbico no es duradera. Además el ácido L-ascórbico pueden influir en el análisis del Cr(VI), al actuar el ácido ascórbico como ligando para el Cr(VI).

Además se ha propuesto añadir ácido etilentetraaminoacético (EDTA) durante la curtición con cromo. Sin embargo, el EDTA también puede enmascarar el Cr(VI). Además las aguas residuales con contenido en EDTA no son deseadas, porque el EDTA puede movilizar metales pesados desde los lodos.

El documento DE 198 60 610 propone añadir durante el engrasado uno o varios antioxidantes, por ejemplo ácido ascórbico, derivados de bisfenol o ditiocarbamato de di-n-butilo (página 2, línea 55). Sin embargo, la acción a largo plazo de los compuestos de este tipo aún no es suficientemente buena para algunos fines, en particular en pruebas a largo plazo el amarilleamiento por calor deja aún mucho que desear.

El documento DE 100 28 142 propone asimismo utilizar antioxidantes durante el piquelado o durante la curtición con compuestos de Cr(III), y menciona fenoles estéricamente impedidos tales como 4,4'-metilenbis-(2,6-di-terc-butilfenol). También en este caso puede mejorarse aún la acción a largo plazo.

Se ha propuesto además utilizar ácido gálico durante la pre- o recurtición. Sin embargo, resulta problemático que el ácido gálico junto con las sales de hierro puede producir tintas de color negro profundo. En la curtición se añaden siempre compuestos de hierro, por ejemplo debido al desgaste de las máquinas de dividir. En el caso de utilizar ácidos gálicos en la curtición o recurtición se obtienen por tanto cueros negros o grises oscuros, que no son adecuados para la producción de, por ejemplo, partes de muebles o zapatos blancos.

Existía por tanto el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de cuero, que presente también durante un periodo de tiempo mayor un contenido reducido en Cr(VI) y además a lo largo de un periodo de tiempo mayor propiedades mecánicas muy buenas con simultáneamente una tendencia reducida al amarilleamiento. Además existía el objetivo de proporcionar cueros, que presenten también a lo largo de un periodo de tiempo mayor un contenido reducido en Cr(VI) y además a lo largo de un periodo de tiempo mayor propiedades mecánicas muy buenas con simultáneamente una tendencia reducida al amarilleamiento. Además existía el objetivo de proporcionar zapatos, muebles y partes interiores de automóviles, que presenten también a lo largo de un periodo de tiempo mayor un contenido reducido en Cr(VI) y además a lo largo de un periodo de tiempo mayor propiedades mecánicas muy buenas con simultáneamente una tendencia reducida al amarilleamiento.

Por consiguiente se halló el procedimiento definido al principio.

Por productos semiacabados que contienen Cr(III), en el contexto de la presente invención, se entienden productos intermedios en la producción de cuero, que se basan en una piel animal pretratada, por ejemplo una piel de un mamífero tal como vaca, ternero, cerdo, venado, cabra o antílope, de un pez, tal como por ejemplo anguila, un ave, tal como por ejemplo un avestruz o un reptil, tal como por ejemplo una serpiente, y que se han sometido, además de a algunas etapas de tratamiento previo, también al menos a una etapa de tratamiento con un compuesto de Cr(III), en los que los compuestos de Cr(III) se depositan en la piel animal. Ejemplos de etapas de tratamiento de este tipo con un compuesto de Cr(III) son la precurtición, la curtición o también un piquelado con al menos un compuesto de Cr(III). A este respecto no es necesario que el compuesto de Cr(III) sea el único compuesto que actúe como curtierte en la etapa de tratamiento en cuestión, puede tratarse también de una etapa de tratamiento con un curtierte de combinación o una combinación de curtientes, tal como por ejemplo una mezcla de un compuesto de Cr(III) y un sintano, un curtierte polimérico o un aldehído, tal como por ejemplo glutardialdehído.

El procedimiento definido al principio parte de productos semiacabados que contienen Cr(III). Por que contienen Cr(III) se entiende que los productos semiacabados en cuestión pueden contener, por ejemplo, del 0,01 al 4% en peso, preferiblemente del 0,1 al 2,5% en peso de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ac.}$, con respecto al peso dividido y calculado sobre contenido en Cr. Como compuestos de Cr(III), con los que puede tratarse la piel animal, pueden mencionarse, por ejemplo, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, sulfatos de Cr básicos, alumbres de cromo tales como $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ y compuestos complejos de cromo trivalente.

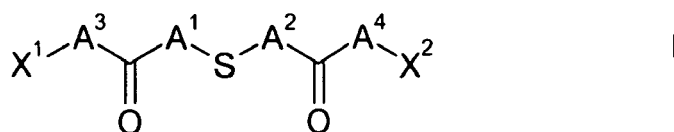
Según la invención se realiza el tratamiento en medio acuoso. Es posible tratar un producto semiacabado que contiene Cr(III) con una disolución acuosa o pasta, que contenga un compuesto oxidable, que se selecciona de tioéteres con al menos 10 átomos de C y compuestos de fórmula general III.

Preferiblemente se procede de tal manera que se realiza el tratamiento con un baño acuoso, que contiene al menos un tioéter con al menos 10 átomos de C por molécula. Los tioéteres con al menos 10 átomos de C por molécula también se denominan en el contexto de la presente invención brevemente como "tioéter con al menos 10 átomos de C", como "tioéter utilizado" o como "tioéter".

En una forma de realización de la presente invención el tioéter utilizado presenta un coeficiente de octanol-agua (coeficiente de reparto octanol-agua) superior a 1 o un $\log \text{ pow}$ superior a cero, preferiblemente un coeficiente de octanol- agua superior a 5.

En una forma de realización de la presente invención el tioéter utilizado presenta en agua destilada a 20°C una solubilidad inferior a 10 mg/l, preferiblemente de 0,01 a 5 mg/l.

En una forma de realización se seleccionan tioéteres de compuestos de fórmula general I



en la que las variables se definen tal como sigue:

X^1 y X^2 son diferentes o preferiblemente iguales y se seleccionan de alquilo C_{10} - C_{40} , ramificado o preferiblemente no ramificado, por ejemplo n-decilo, iso-decilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo,

alcoxilo C_{10} - C_{40} , ramificado o preferiblemente no ramificado y seleccionado de n-decoxilo, iso-decoxilo, n-dodecoxilo, iso-dodecoxilo, n-tetradecoxilo, n-hexadecoxilo, n-octadecoxilo, n-eicosoxilo,

arilo C_6 - C_{14} , por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antraceno, 2-antraceno o 9-antraceno,

hidroxiarilo C_6 - C_{14} , por ejemplo 2-hidroxifenilo, 3-hidroxifenilo, para-hidroxifenilo,

en cada caso no sustituido o preferiblemente mono o polisustituido con alquilo C_1 - C_4 , seleccionándose el alquilo C_1 - C_4 de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose metilo, iso-propilo y terc-butilo,

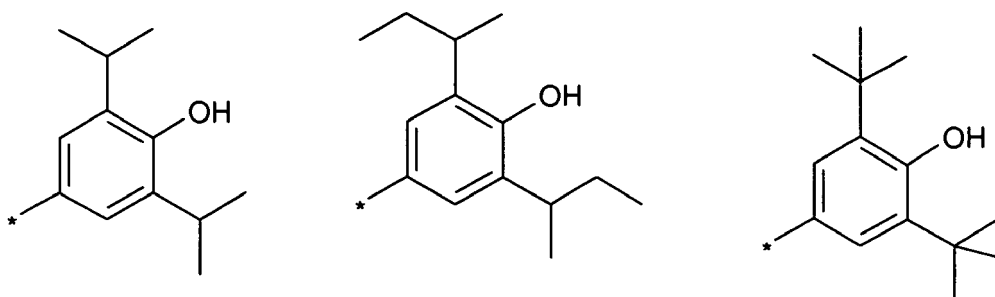
y heterociclos que contienen nitrógeno, por ejemplo piridilo y en particular isocianurato,

A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son iguales o diferentes y se seleccionan de espaciadores de fórmula $(CHR^1)_n$, en la que R^1 puede ser igual o diferente y se selecciona independientemente entre sí de alquilo C_1-C_4 , seleccionándose el alquilo C_1-C_4 de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose metilo, o en particular hidrógeno,

- 5 y en la que n es un número entero en el intervalo de cero a 10, preferiblemente en el intervalo de uno a cuatro y de manera especialmente preferible dos o tres.

Se prefieren X^1 y X^2 , A^1 y A^2 por un lado y A^3 y A^4 por otro lado en cada caso iguales por pares.

Ejemplos de grupos hidroxiarilo C_6-C_{14} sustituidos especialmente preferidos son



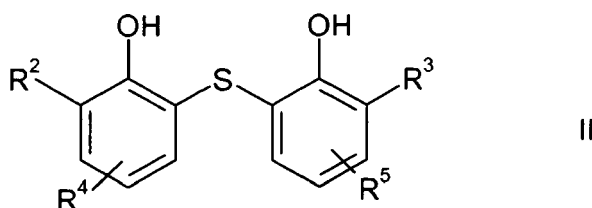
- 10 en los que en cada caso se identifica la unión a A^3 o A^4 con *.

Se prefieren especialmente X^1 y X^2 , A^1 y A^2 por un lado y A^3 y A^4 por otro lado en cada caso iguales por pares, y X^1 y X^2 se seleccionan en cada caso de n-decoxilo, n-dodecoxilo, n-tetradecoxilo, n-hexadecoxilo y n-octadecoxilo.

- 15 En una forma de realización de la presente invención se trata, en el caso de los tioéteres, de aquéllos que portan al menos un resto fenol sustituido de manera estéricamente exigente. A este respecto por restos fenol sustituidos de manera estéricamente exigente, se entiende aquéllos que portan al menos un sustituyente alquilo secundario o terciario en posición orto con respecto al grupo OH fenólico. Sustituyentes alquilo secundarios y terciarios adecuados son por ejemplo iso-propilo, sec-butilo, sec-amilo, terc-amilo y en particular terc-butilo.

- 20 En una forma de realización los restos fenol sustituidos de manera estéricamente exigente pueden portar en cada caso un resto alquilo secundario o terciario en las dos posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo y un resto adicional, por ejemplo un resto alquilo C_1-C_4 lineal en posición meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

En una forma de realización preferida de la presente invención se trata, en el caso de los tioéteres, de aquéllos de fórmula general II



en la que las variables se definen tal como sigue:

- 25 R^2 , R^3 son diferentes o preferiblemente iguales y se seleccionan de iso-amilo, terc-amilo, iso-propilo, terc-butilo y sec-butilo, en particular terc-butilo,

R^4 , R^5 son diferentes o preferiblemente iguales y se seleccionan de fenilo, bencilo y alquilo C_1-C_4 , seleccionándose el alquilo C_1-C_4 de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, preferiblemente alquilo C_1-C_4 lineal, prefiriéndose metilo, y en particular hidrógeno.

- 30 En una forma de realización de la presente invención se utiliza del 0,005 al 0,2% en peso de tioéter, preferiblemente del 0,01 al 0,1% con respecto al peso raspado del producto semiacabado que contiene Cr(III) en cuestión.

Los tioéteres mencionados anteriormente son sólo poco solubles en agua. Por tanto, preferiblemente se realiza el

procedimiento según la invención solubilizando o disolviendo o suspendiendo el o los tioéteres utilizados en glicerina o en uno o varios oligómeros de etilenglicol, se prefieren trietilenglicol y glicerina, y utilizándolo(s) después en el procedimiento según la invención.

5 Por oligómeros de etilenglicol deben entenderse polímeros líquidos a temperatura ambiente del etilenglicol, por ejemplo dietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol y en particular trietilenglicol.

10 En una forma de realización de la presente invención se tratan los productos semiacabados antes de, después de o preferiblemente de manera simultánea al tratamiento con tioéter con uno o varios agentes engrasantes, pudiendo ser el o los agentes engrasantes de origen natural o sintético. Ejemplos de agentes engrasantes son ceras naturales o preferiblemente sintéticas, aceites naturales o sintéticos o grasa natural o sintética. Agentes engrasantes preferidos son grasas naturales y aceites naturales, tales como por ejemplo aceites de pescado, en particular aquéllos con un porcentaje comparativamente alto de ácidos grasos insaturados.

Como ejemplos de ceras naturales se mencionan cera de abeja, cera de corcho, cera montana o cera de carnaúba.

15 Como ejemplos de ceras sintéticas se mencionan ceras de polietileno o ceras de copolímero de etileno, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la polimerización radicalica de etileno o la copolimerización radicalica de etileno con, por ejemplo, ácido (met)acrílico o mediante catálisis de Ziegler-Natta. Además se mencionan ceras de poliisobutileno. Además se mencionan mezclas de parafina; por éstas deben entenderse mezclas de hidrocarburos, que presentan 12 o más átomos de carbono y habitualmente presentan un punto de fusión en el intervalo de desde 25 hasta 45°C. Las mezclas de parafina de este tipo pueden producirse, por ejemplo, en refinerías o instalaciones de craqueo y el experto las conoce como parafina cruda y ceras de sasol. Un ejemplo adicional de ceras sintéticas son 20 ceras de éster de montana.

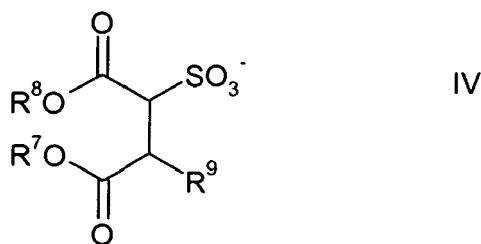
Como ejemplos de aceites naturales se mencionan triglicéridos líquidos a temperatura ambiente, por ejemplo aceite de pescado, aceite de pata de buey, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de ricino, aceite de girasol y aceite de cacahuete.

25 Como ejemplos de aceites sintéticos se mencionan aceite blanco, aceite de parafina, parafinas funcionalizadas, tales como por ejemplo parafinas cloradas o sulfoclorados o también polialquilenglicoles, tales como por ejemplo polietilenglicol.

Como ejemplos de grasas naturales se mencionan triglicéridos naturales sólidos a temperatura ambiente, tales como por ejemplo lanolina, cera de goma laca, así como sus mezclas.

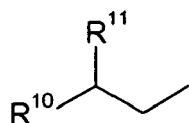
30 Agentes engrasantes adecuados adicionales son aceites o grasas naturales sulfonados o sulfitados, por ejemplo aceite de pescado sulfitado o aceite de pata de buey sulfonado.

El efecto engrasante puede reforzarse adicionalmente mediante la adición de un emulsionante aniónico, por ejemplo alquilsulfonatos C₁₀-C₄₀, alquilsulfatos C₁₀-C₄₀ o ésteres de ácido sulfosuccínico de fórmula general IV



en la que las variables se definen tal como sigue:

35 R⁷, R⁸ son iguales o preferiblemente diferentes y se seleccionan de hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, ramificado o no ramificado, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo, preferiblemente restos ramificados en la posición β de fórmula IV a



IV a

5 (CH₂CH₂O)_x-O-R₁₂ o [CH(CH₃)CH₂O]_x-O-R₁₂, en la que x es un número entero en el intervalo de 1 a 20, arilo C₆-C₁₄, por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferiblemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de manera especialmente preferible fenilo;

R⁹ se selecciona de alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo y en particular hidrógeno;

10 R¹⁰, R¹¹ son iguales o preferiblemente diferentes y se seleccionan de alquilo C₁-C₂₇, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, n-eicosilo; ascendiendo la suma de los átomos de C de R¹⁰ y R¹¹ como máximo a 30. Preferiblemente R¹⁰ tiene dos átomos de C más que R¹¹; se prefieren especialmente, por ejemplo, las combinaciones

15 R¹⁰ = n-undecilo y R¹¹ = n-nonilo,

R¹⁰ = n-dodecilo y R¹¹ = n-decilo,

R¹⁰ = n-tridecilo y R¹¹ = n-undecilo,

R¹⁰ = n-tetradecilo y R¹¹ = n-dodecilo,

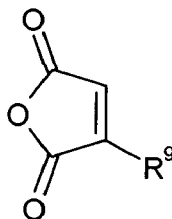
R¹⁰ = n-pentadecilo y R¹¹ = n-tridecilo.

20 R¹² se selecciona de alquilo C₁-C₄ tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, fenilo, orto-tolilo, meta-tolilo, para-tolilo y en particular hidrógeno.

En una forma de realización preferida de la presente invención exactamente uno de los restos R⁷ y R⁸ es hidrógeno y el otro resto se selecciona de alquilo C₁-C₃₀.

25 En una forma de realización de la presente invención, todos o al menos cierto porcentaje, por ejemplo un tercio o la mitad, de los grupos sulfonilo están neutralizados en un compuesto utilizado como emulsionante aniónico de fórmula general IV. Para la neutralización son adecuadas, por ejemplo, sales básicas tales como hidróxidos o carbonatos de los metales alcalinos, tales como por ejemplo Na o K. Para la neutralización son adecuados además amoníaco, alquilaminas, tales como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, etilendiamina, y muy especialmente alcanolaminas, tales como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N-metildietanolamina o N-(n-butil)-dietanolamina.

30 La producción de compuestos de fórmula IV se conoce en sí y se describe en el documento WO 01/68584. Tiene lugar, por ejemplo, mediante la esterificación sencilla o doble de anhídridos de ácido dicarboxílico de fórmula general V

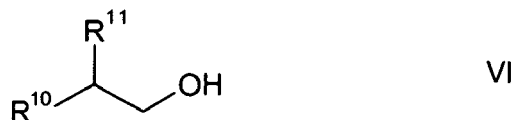


V

35 con los alcoholes correspondientes, que no deben encontrarse en forma pura, seguido por una reacción con bisulfito.

En lugar de un compuesto puro de fórmula IV pueden usarse como emulsionante mezclas de diferentes compuestos que contienen azufre. Por ejemplo es posible utilizar para la esterificación la mezcla conocida como oxoaceite 135 u oxoaceite espesado 135 (documento WO 01/68584).

- 5 En una forma de realización de la presente invención, las formulaciones utilizadas en el procedimiento según la invención pueden contener hasta el 40% en peso, preferiblemente hasta el 20% en peso, con respecto al emulsionante, al menos de un alcohol de fórmula VI



definiéndose en la fórmula VI las variables R^{10} y R^{11} tal como se indicó anteriormente.

- 10 El procedimiento según la invención para la producción de cuero puede realizarse preferiblemente como procedimiento para la recurtición de cuero usando tioéter. El procedimiento según la invención parte de productos semiacabados curtidos de manera convencional, es decir productos semielaborados curtidos con curtiente de cromo solo o dado el caso en combinación con curtientes minerales, curtientes poliméricos, aldehídos, sintanos o curtientes resínicos. Para realizar el procedimiento según la invención se deja que el tioéter o el compuesto de fórmula general III actúe sobre los productos semiacabados.
- 15 El procedimiento según la invención puede realizarse en condiciones de recurtición por lo demás habituales. Convenientemente se selecciona una o varias, es decir por ejemplo de 2 a 6 etapas de acción y entre las etapas de acción puede lavarse con agua. La temperatura en las etapas de acción individuales se encuentra en cada caso en el intervalo de desde 5 hasta 60°C, preferiblemente de 20 a 45°C. Convenientemente se utilizan agentes adicionales, usados habitualmente durante la recurtición, por ejemplo agentes de engrase, recurtientes a base de curtientes resínicos y vegetales, cargas, colorantes para cuero o emulsionantes.
- 20

- Mediante el procedimiento según la invención pueden producirse cueros, que combinan propiedades mecánicas excelentes, tales como por ejemplo resistencia a la rotura por tracción y una estabilidad a largo plazo extremadamente reducida frente al amarilleamiento y presentan además en pruebas a largo plazo una tendencia muy reducida a la formación de Cr(VI). Por consiguiente, un objeto de la presente invención son cueros, producidos según el procedimiento según la invención.
- 25

Las pruebas a largo plazo para determinar la formación de Cr(VI) pueden realizarse preferiblemente a 80°C según la norma EN ISO 17075: 2007.

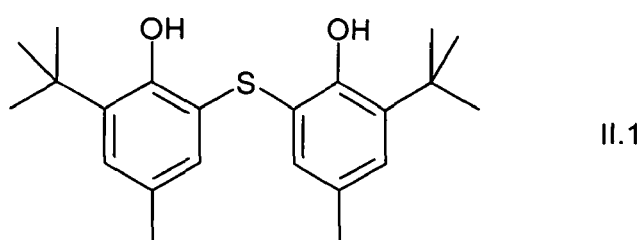
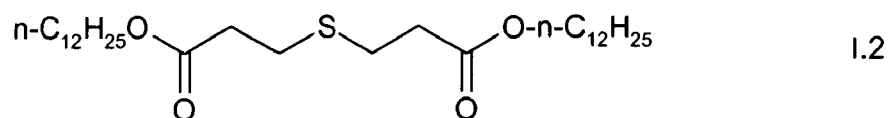
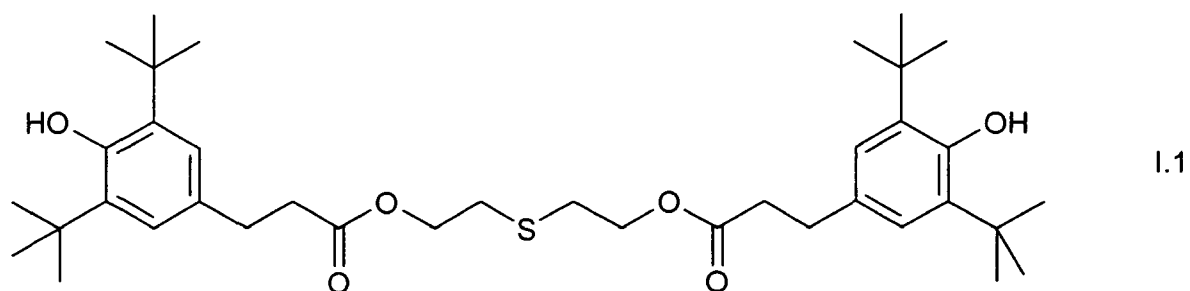
- Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de los cueros según la invención para la producción de prendas de vestir, muebles o partes interiores de automóviles. Como prendas de vestir en el sentido de la presente invención se mencionan, por ejemplo, chaquetas, pantalones, zapatos, cinturones o tirantes. Como muebles en relación con la presente invención se mencionan todos aquellos muebles que contienen partes de cuero. A modo de ejemplo se mencionan asientos, tales como por ejemplo sillones, sillas, sofás. Como partes interiores de automóviles se mencionan a modo de ejemplo asientos de coche, revestimientos de volante y revestimientos de salpicadero.
- 30

- Una aspecto adicional de la presente invención son prendas de vestir, que contienen o producidas a partir de cueros según la invención. Un aspecto adicional de la presente invención son muebles, que contienen o producidos a partir de cueros según la invención. Un aspecto adicional de la presente invención son partes interiores de automóviles, que contienen o producidas a partir de cueros según la invención.
- 35

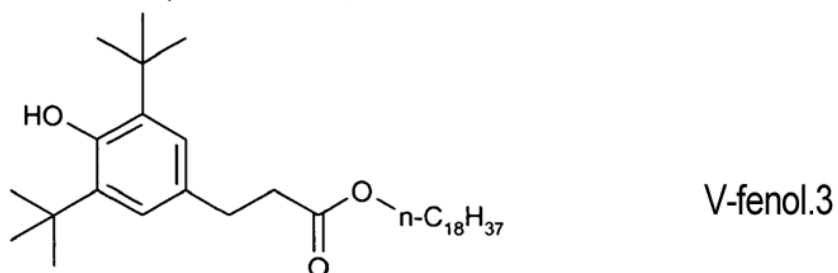
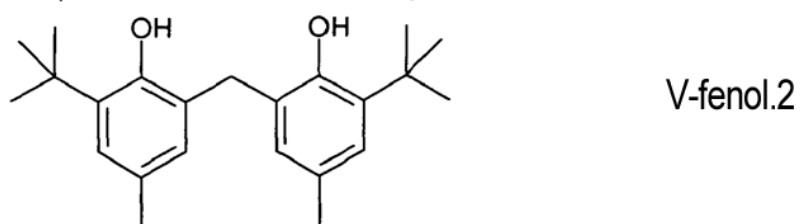
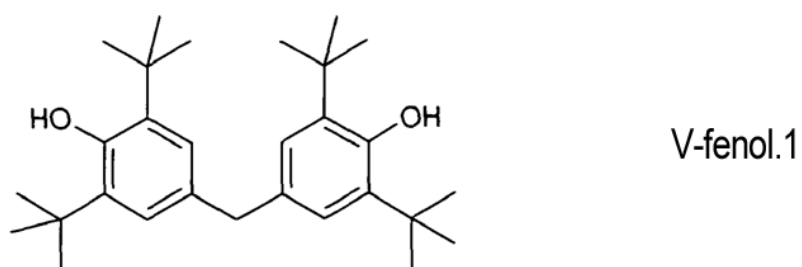
La invención se explica mediante ejemplos.

Se utilizaron los siguientes tioéteres I.1, I.2 y II.1:

40



Como sustancias de comparación se utilizaron los compuestos oxidables V-fenol.1 a V-fenol.3:



Los tioéteres I.1, I.2 y II.1, V-fenol.1 a V-fenol.3 se produjeron según las normas de la bibliografía o pueden obtenerse comercialmente.

En los ejemplos no se usó ningún colorante, para poder medir más fácilmente el amarilleamiento. Sin embargo, también pueden realizarse los ejemplos usando uno o varios colorantes para cuero.

Se realizó el tratamiento según la invención o en ensayos comparativos según la siguiente norma general:

Los datos en % son siempre en % en peso y se refieren al peso raspado. Los datos en % 0% en peso se refieren, en el caso de formulaciones acuosas, siempre al porcentaje de sólidos o de principio activo, siempre que no se indique lo contrario.

- 5 Se raspó un *wet blue* de vaca (US-Packer) hasta 2,2 mm y se cortó en la zona central. A continuación se neutralizó en un recipiente, dejando actuar a 20°C y en un baño de agua al 100% en peso, formiato de sodio al 1% en peso y bicarbonato de sodio al 0,5% en peso a lo largo de un tiempo de 60 minutos (con enfurtido), hasta alcanzar un valor de pH de desde 5 hasta 5,5. A continuación se lavaron los *wet blue* dos veces con en cada caso agua al 100% y se cortaron en ocho bandas de en cada caso aproximadamente 600 g. Las bandas se distribuyeron en ocho cubetas separadas y se trataron adicionalmente tal como sigue.

- 10 Se cargaron las cubetas con en cada caso agua al 100% y se mezclaron con un 4% del curtiente de sulfona del documento EP-B 0 459 168, ejemplo K1. Tras un tiempo de desarrollo de 20 minutos se dosificó a continuación un 3% de una dispersión o disolución de tioéter I.1, I.2 o II.1, o V-fenol.1 a V-fenol.3 al 2,5% en peso en trietilenglicol y después se dosificó en cada caso un 10% en peso de un agente de engrase según el documento WO 03/023069, ejemplo A (a base de aceite de pescado sulfitado). En la octava cubeta no se añadió ni tioéter ni compuesto III.1 ni sustancia comparativa.

- 15 A continuación se sometió a enfurtido durante 120 minutos a 30°C y se acidificó con ácido fórmico al 10% hasta un valor de pH del baño de 3,3. Tras 20 minutos más se descargó el baño y se lavó dos veces con agua al 100%. Se colocan los cueros durante la noche y cubiertos con una lámina sobre un armazón y entonces se secó a 65°C durante 4 minutos a vacío. El acondicionamiento antes de las pruebas fisicoquímicas adicionales tuvo lugar a 40°C en una cámara de acondicionamiento durante la noche o alternativamente colocándolas en serrín humedecido. Se obtuvieron los cueros según la invención L.1 a L.3 y los cueros comparativos V-L.4 a V-L.8. Para las pruebas adicionales se dividieron las bandas de cuero en trozos correspondientemente más pequeños.

- 20 El ensayo Fakra, un ensayo para determinar la estabilidad frente al amarilleamiento a corto plazo, se realiza según la norma DIN EN ISO 105-B06h a 100°C con exposición a la luz con una lámpara de Hg. El amarilleamiento por calor correspondiente al procedimiento de ensayo a 80°C se evaluó tras uno, tres, cinco y siete días en un sistema de puntuación de 1 a 5. A mayor puntuación, menor es la tendencia al amarilleamiento o amarilleamiento por calor. La puntuación 5 significa ningún empeoramiento/amarilleamiento visual en comparación con la muestra de cuero antes del inicio de la prueba.

- 30 Tabla 1: Pruebas de amarilleamiento en muestras de cuero según la invención y en cueros comparativos

Ejemplo	FAKRA	Amarilleamiento por calor 80°C/1d	Amarilleamiento por calor 80°C/3d	Amarilleamiento por calor 80°C/5d	Amarilleamiento por calor 80°C/7d
L.1	4	5	5	4	4
L.2	4	3	2	2	1
L.3	4	5	5	4	4
V-L.5	2	2	2	1	1
V-L.6	2	2	2	2	1
V-L.7	n.d.	3	2	2	1
V-L.8	2	2	2	1	1
n.d.: no determinado					

Tabla 2: Determinación de Cr(VI) en muestras de cuero según la invención y en cueros comparativos

Ejemplo	Cr(VI) tras 1d/80°C [ppm]	Cr(VI) tras 3d/80°C [ppm]	Cr(VI) tras 7d/80°C [ppm]
L.1	<3	<3	<3
L.2	9	n.d.	n.d.
L.3	<3	<3	7
V-L.5	14	26	49
V-L.6	11	24	45
V-L.7	12	19	31
V-L.8	32	48	69
n.d.: no determinado			

Los valores de Cr(VI) en ppm se refieren al cuero cortado.

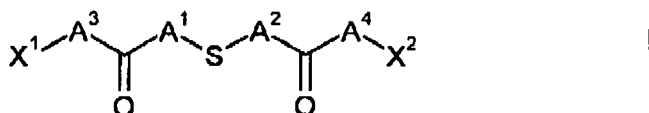
- 5 A partir del cuero según la invención L.1 y L.3 pueden producirse zapatos zapato.1 y zapato.3 con propiedades de uso excelentes. A partir del cuero según la invención L.2 pueden producirse zapatos zapato.2 con propiedades de uso muy buenas. Los zapatos según la invención zapato.1 a zapato.3 muestran una tendencia extremadamente reducida o no medible al amarilleamiento. Tampoco es detectable el contenido en Cr(VI) de los zapatos según la invención zapato.1 a zapato.3.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cuero, caracterizado porque se tratan productos semiacabados que contienen Cr(III) en medio acuoso con uno o varios tioéteres con al menos 10 átomos de C por molécula.

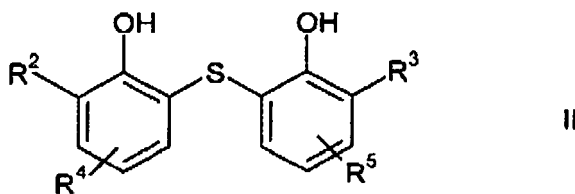
5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tioéter utilizado presenta una solubilidad en agua a 20°C de como máximo 10 mg/l.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los tioéteres utilizados se seleccionan de compuestos de fórmula general I



10 en la que X¹ y X² son iguales o diferentes y se seleccionan de alquilo C₁₀-C₄₀, alcoxilo C₁₀-C₄₀, arilo C₆-C₁₄, hidroxiarilo C₈-C₁₄, en cada caso no sustituido o mono o polisustituido con alquilo C₁-C₄, y heterociclos que contienen nitrógeno, y en la que A¹, A², A³ y A⁴ son iguales o diferentes y se seleccionan de espaciadores de fórmula (CHR¹)ₙ, en la que R¹ se selecciona de alquilo C₁-C₄ o hidrógeno y n es un número entero en el intervalo de cero a 10.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque los tioéteres utilizados se seleccionan de compuestos de fórmula general II



en la que las variables se definen tal como sigue:

R², R³ son iguales o diferentes y se seleccionan de iso-amilo, terc-amilo, iso-propilo, terc-butilo y sec-butilo,

R⁴, R⁵ son iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno, fenilo, bencilo y alquilo C₁-C₄.

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el tratamiento tiene lugar en la recurtición.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque simultáneamente, antes o después del tratamiento con tioéter con al menos 10 átomos de C por molécula se realiza un tratamiento con uno o varios agentes engrasantes.

25 7. Cuero, producido según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Uso del cuero según la reivindicación 7 para la producción de muebles, zapatos o partes interiores de automóviles.

9. Procedimiento para la producción de muebles, zapatos o partes interiores de automóviles usando el cuero según la reivindicación 7.