

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 966**

51 Int. Cl.:

C14C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03771987 .9**

96 Fecha de presentación: **25.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1549775**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.2005**

54 Título: **Cuero antimicrobiano duradero**

30 Prioridad:

26.07.2002 US 398922 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

73 Titular/es:

**MICROBAN PRODUCTS COMPANY (100.0%)
11400 Vanstory Drive
Huntersville, NC 28078 , US**

72 Inventor/es:

PAYNE, STEPHEN, A.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 392 966 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

Cuero antimicrobiano duradero

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere de manera general a procesos para fabricar cuero que presenta propiedades antimicrobianas, y más particularmente a cuero que tiene propiedades antimicrobianas en el que las propiedades antimicrobianas son duraderas o una parte intrínseca del cuero.

10 **Antecedentes de la invención**

De manera original, los cueros y pieles se han curtido con extractos vegetales y con frecuencia con extractos procedentes de árboles tales como roble y castaño. Estos agentes de curtido son conocidos por presentar propiedades antisépticas.

Típicamente, los cueros se han curtido con un exceso de estos agentes de curtido. Los cueros captan una cantidad considerable de estos agentes y posteriormente los exudan cuando se combinan con transpiración u otras fuentes de humedad. La función antiséptica de estos agentes dentro del cuero se transmitía indirectamente a la piel y reducía la colonización de bacterias, hongos y otros organismos microscópicos.

Los agentes de curtido vegetativos naturales han sido ampliamente sustituidos en los procesos de curtido más modernos. Actualmente, se conocen ampliamente agentes minerales usados en los procesos de curtido, debido a su bajo coste y a su capacidad para producir cueros y pieles con propiedades deseables y uniformes. Un inconveniente del uso de agentes de curtido minerales parece estar asociado al aumento del desarrollo de la colonización microbiana en los productos de cuero. Dicha colonización reduce la vida útil de los productos provocando daño sobre la integridad estructural (por ejemplo, putrefacción) y tinción entre otros problemas.

Las infecciones fúngicas en humanos (es decir, micosis) y otras enfermedades cutáneas se han ligado a la colonización fúngica del calzado de cuero. Este problema es de particular interés en el ámbito militar. Como resulta bastante intuitivo, los estudios han mostrado que una vez que el producto de cuero, tal como el calzado, se ve infectado por microbios el cuero se convierte en un vehículo natural para la transmisión de la infección o la re-infección. Debería apreciarse, no obstante, que dichas infecciones no se encuentran limitadas a los cueros curtidos por vía mineral sino que también ocurre en los casos en los que se usan agentes de curtido vegetativos.

Por consiguiente, los investigadores han buscado durante tiempo métodos para evitar la colonización microbiana de los productos de cuero y la aparición y transmisión de infecciones microbianas a través de los productos de cuero.

Los primeros esfuerzos en este sentido emplearon principalmente la aplicación tópica de agentes antimicrobianos sobre las pieles de cuero bien antes del proceso de curtido o bien después del proceso de curtido. En términos muy generales, a medida que se fabrica el cuero, pasa por tres etapas. En la primera etapa, la piel se trata para retirar el pelo. La segunda etapa es la etapa de fabricación en húmedo en la cual se limpian las pieles, se curan, se tiñen y normalmente se impermeabilizan frente al agua. La última etapa es el acabado en seco en el cual se estira el cuero hasta casi el doble de su tamaño, se divide por la mitad y se aplican diferentes acabados a la superficie suave con fines estéticos.

Actualmente, la mayoría del cuero es tratado con agentes antimicrobianos en la primera etapa y en la última etapa. La piel húmeda es tratada para evitar el deterioro durante el transporte y almacenaje, pero los tratamientos no son duraderos y no aguantan el proceso de curtido para conferir propiedades antimicrobianas permanentes al cuero acabado. En la última etapa, se aplican por medio de pulverización los agentes antimicrobianos a la superficie exterior del cuero y se secan. Esta técnica de aplicación permite a los fabricantes de cuero pasar un estricto ensayo fúngico de enterramiento en suelo desarrollado en el ámbito militar, pero los agentes antimicrobianos no son duraderos frente al lavado u otro contacto con agua. A medida que se usa el cuero, y se expone de la manera más notable frente a lluvia y agua, el agente antimicrobiano es lavado y el cuero pierde sus propiedades antimicrobianas.

El documento US 2002/0066879 describe una composición que comprende compuestos activos fenólicos y compuestos activos fúngicos y que usan una composición para conservar las pieles de origen animal y el cuero. El documento de EE.UU. 6110950 describe una composición microbicida que comprende propiconazol y 2-mercaptobenzotiazol o una de sus sales de metal alcalino. Describe que la composición se puede usar durante todas las etapas del proceso de curtido y sirve de ejemplo para el tratamiento de pieles pre-decapadas con, por orden, agua y cloruro de sodio, ácido fórmico, ácido sulfúrico, cromosal B, propiconazol y 2-mercaptobenzotiazol, cromo de salinas y posteriormente bicarbonato sódico siendo posteriormente lavado el cuero.

Por consiguiente, lo que se requiere es un cuero antimicrobiano duradero, que permanezca resistente frente a bacterias, hongos, levaduras y mohos durante largo tiempo después del proceso de acabado. Los agentes

antimicrobianos deberían estar disponibles por todo el cuero, el interior y sobre la superficie para proteger por completo el cuero frente a manchas y microbios causantes de olor, incluyendo bacterias y hongos.

Descripción de la invención

5 Según se usa en el presente documento, el agente antimicrobiano se usa para englobar materiales, típicamente sustancias químicas que provocan la muerte de microbios o retardan la proliferación de microbios en un grado aceptable desde el punto de vista comercial. Debe entenderse que la expresión agente antimicrobiano incluye bactericidas y fungicidas y otros agentes similares. La presente descripción detallada usa los términos antimicrobiano, bactericida y fungicida y los expertos en la técnica son capaces de discernir el significado apropiado de cada término por medio de su contexto.

15 La invención es un método para el tratamiento acuoso de productos de cuero con el fin de conferir características antimicrobianas duraderas. Según se usa en el presente documento, el término acuoso significa que el método de acuerdo con la invención se aplica a agentes antimicrobianos durante la parte húmeda del proceso de curtido. Dichas referencias se refieren a esta aplicación "in situ". En otras palabras, la composición antimicrobiana se aplica durante la inmersión en los baños que forman parte del proceso de curtido. Este tipo de aplicación debe contrastarse con el método más común de aplicación por pulverización de agente antimicrobianos sobre la superficie de los productos de cuero al comienzo o al final del proceso de curado. Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para el tratamiento acuoso del cuero con el fin de conferir características antimicrobianas duraderas, comprendiendo el método las etapas de:

25 limpieza del cuero,
una primera inmersión del cuero en unas composiciones microbianas de manera opcional en presencia de un emulsionante lipófilo en el que las composiciones microbianas comprenden un bactericida y un fungicida y en el que el fungicida y el bactericida se encuentran presentes en la composición en una proporción de 1:50 a 10:1 de fungicida con respecto a bactericida,
inmersión del cuero en una disolución acuosa que contiene un agente de curado, y lavado del cuero.

30 Los párrafos siguientes proporcionan más detalles relativos a cada realización de la invención que usa la realización del método como marco de discusión total.

35 Como cuestión inicial, debe entenderse que no existen dos curtidurías iguales: cada una presenta características únicas y sub-procesos. Algunas operan únicamente algunas de las etapas del proceso global y transfieren el cuero a otras curtidurías para completar el proceso. Por consiguiente, la presente descripción detallada contiene una visión general de un proceso típico. Los expertos en la técnica son completamente capaces de captar las consideraciones de la presente invención y modificarlas para la aplicación en cualquier proceso particular. Se proporcionan ejemplos detallados para un proceso particular al final de la discusión para contribuir más a la explicación de la invención.

40 En un proceso típico, el cuero, en forma de piel azul, se limpia en primer lugar y se somete a curado para retirar la grasa usando una disolución de sales de metal de varios ácidos.

45 Ácidos ejemplares incluyen ácido acético, ácido carbónico, ácido fórmico y ácido sulfuroso. Con frecuencia, la disolución se neutraliza hasta un pH de aproximadamente 7. Posteriormente, se sumerge el cuero y se lava una o más veces. Típicamente, se añade un agente humectante al lavado.

50 A continuación, se sumergen los bienes de cuero en una composición antimicrobiana que comprende un bactericida y un fungicida. Preferentemente, la composición bactericida y fungicida se mezcla con un agente emulsionante lipófilo tal como sal de sodio de oleilsarcosina en agua. La sarcosina es el nombre común de ácido N-metilamino acético (aka N-metilglicina), un ácido proteínico. La inmersión inicial puede constituir la única inmersión o puede ser la primera de varias inmersiones. Con fines descriptivos, la presente inmersión es denominada como primera inmersión.

55 En realizaciones preferidas, la composición antimicrobiana comprende un fungicida y un bactericida en una proporción de entre aproximadamente 1:50 y 10:1 de fungicida con respecto a bactericida. En realizaciones particularmente preferidas el fungicida se encuentra presente en la composición antimicrobiana entre aproximadamente 200 ppm y aproximadamente 5.000 ppm, y el bactericida se encuentra presente en la composición entre aproximadamente 500 ppm y entre aproximadamente 10.000 ppm, basado en el peso de los productos de cuero.

60 El bactericida se puede escoger entre el grupo que consiste en triclosán, una biguanida, poli(oxietilen-(dimetilimino)etilen(dimetilimino)etilendicloruro), isotiazolinona y compuestos de amonio cuaternario. En realizaciones preferidas el bactericida es triclosán o polihexametilen biguanida. El nombre científico de triclosán es cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol y se encuentra disponible comercialmente a partir de un número de fuentes incluyendo el cesionario de la presente invención.

65

El fungicida se puede seleccionar entre el grupo que consiste en tolildiyodometilsulfona, 2-piridintiol-1-óxido de cinc, propioconazol, tiabendazol y tebuconazol. Un fungicida preferido es tolildiyodometilsulfona. Tolildiyodometilsulfona se encuentra disponible a nivel comercial y una fuente es Angus Chemical que lo comercializa bajo los nombres comerciales de Amical® Flowable y Amical® 48.

5 Los productos de cuero también se sumergen en una disolución acuosa que contiene colorantes y agentes de curado como resulta frecuente en el proceso de curado. Agentes de curado apropiados incluyen carúnculo (el carúnculo es un producto natural procedente de la planta Mimosaceae originaria de Australia que es un compuesto fenólico complejo astringente y soluble), dicianodiamida y colorantes. Un agente de curado sintético y típico es una
10 disolución de una sal de copolímero de estireno y ácido maleico, que se usa para mejorar la plenitud e impermeabilidad del grano. Típicamente, el presente copolímero rebaja el pH de la disolución a una condición ligeramente ácida: aproximadamente 6,4. La etapa de inmersión de los productos en la disolución de colorantes y agentes de curado (en lo sucesivo disolución de agente de curado) puede tener lugar antes o después de la primera inmersión en el agente antimicrobiano. En los ensayos usados para evaluar la eficacia de la invención, la etapa de
15 inmersión en el agente de curado tiene lugar antes de la primera inmersión en el agente antimicrobiano. Posteriormente, se lava el cuero al menos una vez.

Los procesos de curado también incluyen una etapa en la cual tiene lugar el "remojado en grasa" de los productos de cuero. El remojado en grasa en el proceso de introducción de aceite en la piel antes de secar el cuero para
20 sustituir los aceites naturales perdidos con anterioridad durante el proceso de curtido. Normalmente, el remojado en grasa se lleva a cabo en un tambor con agitación usando una emulsión de aceite a temperaturas de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 66 °C durante un período entre 30 minutos y varias horas. Normalmente, esta etapa incluye la adición de agentes impermeabilizantes al "líquido graso". Posteriormente, el líquido graso se drena y se lava la piel con agua. En algunos casos, el lico graso puede incluir agentes de curtido.

25 De manera sorprendente, se ha comprobado que durante el desarrollo de la invención la duración de la primera inmersión de los productos en la composición antimicrobiana afecta a la captación o liberación de agentes antimicrobianos en el cuero. Los términos captación y liberación se usan en el presente documento de forma similar a su uso en un contexto de decoloración. En general, los presentes términos se refieren a la cantidad de agente antimicrobiano absorbida por o extraída del cuero. En particular, se ha comprobado que la aplicación de la primera
30 inmersión antimicrobiana bien antes o bien de manera concurrente con la primera inmersión de los productos de cuero en los líquidos grasos mejora la captación de los agentes antimicrobianos en el cuero y de este modo mejora la duración antimicrobiana del cuero.

35 Tras el lavado de la disolución inicial de líquido graso de los productos de cuero, se pueden utilizar inmersiones adicionales en disoluciones de agente de curtido y disoluciones de líquidos grasos. Puede tener lugar cualesquier número de inmersiones de agente de curtido, inmersiones de agente antimicrobiano e inmersiones de líquido graso con tal de que las inmersiones antimicrobianas tengan lugar antes de o de manera concurrente con las inmersiones de líquido graso. En realizaciones particularmente preferidas, la composición antimicrobiana se aplica de manera
40 concurrente con los líquidos grasos.

Con independencia de si la composición antimicrobiana se aplica antes de o de manera concurrente con el líquido graso, se deben sumergir los productos de cuero en la composición antimicrobiana durante el tiempo suficiente para liberar una cantidad suficiente de agente antimicrobiano para lograr un nivel de eficacia aceptable desde el punto de
45 vista comercial. En realizaciones preferidas, los productos de cuero se sumergen durante un tiempo suficiente para liberar aproximadamente 1000 ppm de fungicida y aproximadamente 1000 ppm de bactericida en el interior del cuero. Este nivel de liberación puede tener lugar en una inmersión o en inmersiones múltiples. Al final de la etapa o etapas de inmersión antimicrobiana, el cuero debería tener bactericida y fungicida dispersados de forma sustancialmente por todo el cuero, incluyendo las partes interiores del mismo.

50 Tras las inmersiones en el líquido graso el cuero se somete a acabado de acuerdo con cualquiera de los procedimientos de acabado conocidos. Una vez que el cuero ha sido acabado, posteriormente se puede conformar para dar lugar a un número de productos finales. Dichos productos incluyen, pero sin limitarse a, prendas de ropa, calzado, botas, abrigos, bolsas de viaje, accesorios de ropa, tiendas de acampada, equipamiento exterior y tapicerías.

A continuación se explica un diagrama de flujo general para el método de acuerdo con la invención que incluye los ajustes de proceso usados durante los ensayos.

- 60
1. Obtener pieles y curar pieles para retirar la grasa usando una disolución de sales de metal de ácido acético, ácido carbónico, ácido fórmico y ácido sulfuroso. Ajustar el pH de la disolución a aproximadamente 7,0 con bicarbonato de sodio. En los ensayos, se curaron las pieles durante aproximadamente 30 minutos.
 2. Drenar y lavar con agua al menos una vez
 3. Añadir agua y agentes humectantes. Dejar sumergir durante al menos 10 minutos.
 - 65 4. Añadir colorantes y agentes de curado y dejar sumergir durante aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 33 °C. En los ensayos, se añadió una cantidad de copolímero de estireno y ácido

maleico, un agente de curtido, que rebajó el pH hasta aproximadamente 6,4 durante la etapa de inmersión.

5. Drenar y lavar con agua a aproximadamente 55 °C al menos una vez.

6. Añadir agua y el líquido grado y la composición antimicrobiana. Permitir la inmersión de los productos de cuero, preferentemente con agitación, durante aproximadamente 80 minutos a 55 °C. En los ensayos, la composición microbiana comprendía aproximadamente 2000 ppm de triclosán basado en el peso de los productos y aproximadamente 2500 ppm de tolilidiodometilsulfona basada en el peso de los productos.

7. Añadir ácido fórmico a la disolución. El ácido fórmico es un agente de decapado que provoca que muchas de las sales de metal básico ataquen al ácido fórmico. En los ensayos la inmersión en ácido fórmico duró aproximadamente 60 minutos y el pH en esta etapa fue de aproximadamente 3,9.

8. Drenar la disolución de ácido fórmico.

9. Añadir agua con una disolución alcalino de óxido crómico libre. Se deja sumergir el cuero durante aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 33 °C.

10. A continuación, drenar el cuero y lavar con agua al menos una vez, preferentemente dos o tres veces.

11. Someter el cuero a acabado y conformar en diferentes productos finales.

A continuación, se muestra ejemplos más específicos.

Ejemplo 1

Se preparó una piel de cuerdo que contenía 1100 ppm de cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol y 1000 ppm de tolilidiodometilsulfona como se muestra a continuación.

Se lava el cuerdo de piel azul con agua y posteriormente se cura en una disolución acuosa de sulfito de sodio (2 % en peso de producto "owg"), acetato de sodio (1,75 % owg), formiato de sodio (1,75 % owg) y bicarbonato de sodio (0,75 % owg). A esto, se añade una mezcla de sal de sodio de oleilsarcosina en agua (0,30 % owg), cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (0,11 % owg) y tolilidiodometilsulfona (0,1 % owg). Tras inmersión durante 30 minutos, se añade una disolución de sal de copolímero de estireno y ácido maleico (2,0 % owg) y se sumerge el cuero durante otros 30 minutos. Posteriormente, se añade aproximadamente 4 % owg de agente impermeabilizante con otros 45 minutos adicionales de inmersión. Se drena la disolución acuosa y posteriormente se lava la piel.

Posteriormente, se sumerge la piel en una disolución acuosa de agentes impermeabilizantes frente agua durante 45 minutos, se drena y se lava con agua nueva. A continuación, se sumerge el cuero en carúnculo, dicianodiamida y colorantes negros. Se añade 0,25 % de sal de sodio de oleilsarcosina en agua a esta mezcla. Se sumerge la piel durante 60 minutos, se drena y se lava con agua nueva.

Al la fracción lavada se añade una segunda adición de la composición antimicrobiana, que es una mezcla de 0,11 % owg de cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol y 0,10 % owg de tolilidiodometilsulfona. Se sumerge la piel durante 20 minutos, y posteriormente se añade otra fracción de agentes impermeabilizantes frente al agua. Se añade 3,5 % owg de ácido fórmico a esta disolución, un agente de decapado. La lectura de pH es de aproximadamente 3,9. Tras aproximadamente 100 minutos, se drena la disolución y se añade agua nueva.

Se añade un agente de curado de óxido al agua nueva, Chromitan® FM, una marca comercial de BASF, un sulfato de cromo básico, libre de álcalis y ligeramente enmascarado que tiene un contenido de óxido crómico de aproximadamente 24 % y una basicidad de 40 %. El óxido crómico rompe el emulsionante de los agentes impermeabilizantes frente al agua convirtiéndolos en permanente.

A continuación, el cuero resultante se sometió a ensayo de acuerdo con el Método de Ensayo AATCC 147-1993, que cuantifica la eficacia bactericida frente a *S. aureus* y *K. pneumoniae*, y el Método de Ensayo AATCC 30-1993, Parte III que cuantifica la eficacia fungicida frente a *Aspergillus niger*. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 1b

Se lavaron las muestras del Ejemplo 1 con un Atlas Laundrometer basado en el Método de Ensayo AATCC 61-2A. Se sometieron a ensayo las muestras en cuanto a la eficacia anti-fúngica de acuerdo con el Método de Ensayo AATCC 30-1993. Los resultados de este ensayo se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 2

Se preparó una piel de cuero que contenía 4000 ppm (0,40 % owg) de cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol y 2000 ppm (0,20 % owg) de tolilidiodometilsulfona y se sometió a ensayo siguiendo el procedimiento general mostrado en el Ejemplo 1. Se sometieron a ensayo estas pieles de acuerdo con los Métodos de Ensayo AATCC 147 y 30. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Ejemplo 3

Se preparó una piel de cuerdo que contenía 2500 ppm de poli(oxietilen-(dimetilimino)-etilen(dimetilimino)etilen-dicloruro) y 2000 ppm de 2-piridintiol-1-óxido de cinc y se sometió a ensayo siguiente el procedimiento general establecido en el Ejemplo 1. Se sometieron a ensayo las pieles de acuerdo con los Métodos de Ensayo AATCC 147 y 30. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Se procesaron las muestras por duplicado con el Método de Ensayo AATCC 30, Parte III que es por el cual las muestras de la Tabla 2 se muestran como N°. 1 y N°. 2.

Tabla 1

Método de Ensayo: Método de Ensayo AATCC 147-193			
Muestra	Organismo	Descriptor de proliferación	Zona de inhibición (mm)
Ejemplo 1	<i>S. aureus</i>	0	6
Ejemplo 1	<i>K. pneumoniae</i>	0	8
Ejemplo 2	<i>S. aureus</i>	0	5
Ejemplo 2	<i>K. pneumoniae</i>	0	8
Ejemplo 3	<i>S. aureus</i>	0	17
Ejemplo 3	<i>K. pneumoniae</i>	0	17

Tabla 2

Método de Ensayo: Método de Ensayo AATCC 30-1993, Parte III			
Muestra	Organismo	Descriptor de proliferación	Zona de inhibición (mm)
Ejemplo 1 (N°. 1)	<i>A. niger</i>	0	-
Ejemplo 1 (N°. 2)	<i>A. niger</i>	0	-
Ejemplo 1b (N°. 1)	<i>A. niger</i>	0	9
Ejemplo 1b (N°. 2)	<i>A. niger</i>	0	9
Ejemplo 2 (N°. 1)	<i>A. niger</i>	0	1
Ejemplo 2 (N°. 2)	<i>A. niger</i>	0	-
Ejemplo 3 (N°. 1)	<i>A. niger</i>	0	-
Ejemplo 3 (N°. 2)	<i>A. niger</i>	0	-
Interpretación de los Resultados 0 = sin proliferación 1 = proliferación microscópica (visible al microscopio) 2 = proliferación macroscópica (visible a simple vista)			

Se llevaron a cabo ensayos adicionales para evaluar más la eficacia antimicrobiana de los cueros producidos de acuerdo con la invención. Se sometieron a ensayo varios cueros de acuerdo con el Método de Ensayo AATCC 30 Parte III y los protocolos de Kirby Bauer. Se sometieron a ensayo los cueros tratados inicialmente y tras cinco (5) lavados. Como muestran los resultados, todos los casos mostraron una eficacia aceptables. De hecho, se demostraron zonas de inhibición con muestras que habían sido lavadas cinco veces.

Tabla 3

Método de Ensayo: Método de Ensayo AATCC 30-1993, Parte III			
Muestra: cuadrado de cuerdo de 1,5 pulgada (3,81 cm) x 1,5 pulgada (3,81 cm)			
Muestra	Organismo	Descriptor de proliferación	Zona de inhibición (mm)
Cuerdo N°. 1	<i>A. niger</i>	0	-
Cuerdo N°. 1	<i>T. mentagrophytes</i>	0	18
Cuerdo N°. 2	<i>A. niger</i>	0	5
Cuerdo N°. 2	<i>T. mentagrophytes</i>	0	8

ES 2 392 966 T3

(continuación)

Método de Ensayo: Método de Ensayo AATCC 30-1993, Parte III			
Muestra: cuadrado de cuero de 1,5 pulgada (3,81 cm) x 1,5 pulgada (3,81 cm)			
Muestra	Organismo	Descriptor de proliferación	Zona de inhibición (mm)
Cuero Nº. 3	<i>A. niger</i>	0	-
Cuero Nº. 3	<i>T. mentagrophytes</i>	0	16
Cuero Nº. 4	<i>A. niger</i>	0	-
Cuero Nº. 4	<i>T. mentagrophytes</i>	0	14
Cuero Nº. 5	<i>A. niger</i>	0	7
Cuero Nº. 5	<i>T. mentagrophytes</i>	0	13
Cuero Nº. 1 (x5 lavados)	<i>A. niger</i>	0	-
Cuero Nº. 1 (x5 lavados)	<i>T. mentagrophytes</i>	0	8
Cuero Nº. 2 (x5 lavados)	<i>A. niger</i>	0	-
Cuero Nº. 2 (x5 lavados)	<i>T. mentagrophytes</i>	0	11
Cuero Nº. 3 (x5 lavados)	<i>A. niger</i>	0	-
Cuero Nº. 3 (x5 lavados)	<i>T. mentagrophytes</i>	0	13
Interpretación de los Resultados			
0 = sin proliferación			
1 = proliferación microscópica (visible al microscopio)			
2 = proliferación macroscópica (visible a simple vista)			

Tabla 4

5

Método de Ensayo: Kirby Bauer			
Muestra: cuadrado de cuero de 1 pulgada (2,54 cm) x 1 pulgada (2,54 cm)			
Muestra	Organismo	Resultados	Zona de inhibición (mm)
Cuero Nº. 1	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 1	<i>S. aureus</i>	I	3
Cuero Nº. 2	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 2	<i>S. aureus</i>	I	4
Cuero Nº. 3	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 3	<i>S. aureus</i>	I	3
Cuero Nº. 4	<i>E. coli</i>	I	6
Cuero Nº. 4	<i>S. aureus</i>	I	8
Cuero Nº. 5	<i>E. coli</i>	I	3
Cuero Nº. 5	<i>S. aureus</i>	I	6
Cuero Nº. 6	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 6	<i>S. aureus</i>	I	3
Cuero Nº. 1 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 1 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	I	1
Cuero Nº. 2 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 2 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	I	1
Cuero Nº. 3 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero Nº. 3 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	NZ/I	-

ES 2 392 966 T3

(continuación)

Método de Ensayo: Kirby Bauer			
Muestra: cuadrado de cuero de 1 pulgada (2,54 cm) x 1 pulgada (2,54 cm)			
Muestra	Organismo	Resultados	Zona de inhibición (mm)
Cuero N°. 4 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	I	5
Cuero N°. 4 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	I	8
Cuero N°. 5 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero N°. 5 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	I	4
Cuero N°. 6 (x5 lavados)	<i>E. coli</i>	NZ/I	-
Cuero N°. 6 (x5 lavados)	<i>S. aureus</i>	I	1
Interpretación de los Resultados I = inhibición de la proliferación NZ = sin zona de inhibición que rodea a la muestra NZ/I = sin zona de inhibición pero inhibición de la proliferación NI = sin inhibición de la proliferación bajo la muestra (en caso de resulta observable)			

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para el tratamiento acuoso de cuero para conferir características antimicrobianas duraderas, comprendiendo el método las etapas de:
- limpieza del cuero,
una primera inmersión del cuero en unas composiciones microbianas de manera opcional en presencia de un emulsionante lipófilo en el que las composiciones antimicrobianas comprenden un bactericida y un fungicida y en el que el fungicida y el bactericida se encuentran presentes en la composición en una
10 proporción de 1:50 a 10:1 de fungicida con respecto a bactericida,
inmersión del cuero en una disolución acuosa que contiene un agente de curado, y lavado del cuero.
- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una primera inmersión del cuero en líquidos grasos y en el que la primera inmersión del cuero en la composición antimicrobiana tiene lugar antes de o de manera concurrente con la primera inmersión del cuero en los líquidos grasos.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, que además comprende una segunda inmersión del cuero en líquidos grasos y una segunda inmersión del cuero en unas composiciones antimicrobianas, en el que la segunda inmersión del cuero en la composición antimicrobiana tiene lugar antes de o de manera concurrente con la segunda inmersión del cuero en los líquidos grasos.
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, que además comprende la etapa de lavar el cuero entre la primera inmersión en licores grasos y la segunda inmersión en licores grasos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de inmersión del cuero en la disolución de agente de curado tiene lugar antes de la primera inmersión del cuero en la composición antimicrobiana.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la etapa de inmersión del cuero en la disolución de agente de curado tiene lugar después de la primera inmersión del cuero en la composición antimicrobiana.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fungicida se encuentra presente en la composición antimicrobiana entre 200 ppm y 5.000 ppm y el bactericida se encuentra presente en la composición entre 500 ppm y 10.000 ppm.
- 35 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el bactericida está seleccionado entre el grupo que consiste en triclosán, una biguanida, poli(oxietileno-(dimetilimino)etilen(dimetilimino)etilendicloruro), isotiazolinona y compuestos de armonio cuaternarios.
- 40 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el bactericida es triclosán.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el bactericida es polihexa-metilen biguanida.
- 45 11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fungicida está seleccionado entre el grupo que consiste en tolilidiodometilsulfona, 2-piridintiol-1-óxido de cinc, propiconazol, tiabendazol y tebuconazol.
- 50 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11 en el que dicho fungicida es tolilidiodometilsulfona.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la etapa de la primera inmersión de dicho cuero en dicha composición antimicrobiana comprende liberar dicho fungicida y bactericida en el interior de dicho cuero.
- 55 14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho cuero se sumerge en dicha composición antimicrobiana durante el tiempo suficiente para liberar al menos 1000 ppm de dicho fungicida y al menos 1000 ppm de dicho bactericida en el interior de dicho cuero.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho bactericida es triclosán y dicho fungicida es tolilidiodometilsulfona.
- 60 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera inmersión tiene lugar en presencia de dicho emulsionante.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende la etapa de acabado del cuero.
- 65 18. El método de acuerdo con la reivindicación 17, que además comprende conformar productos a partir de dicho cuero.

19. El método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que dichos productos incluyen prendas de ropa, calzado, botas, abrigos, bolsas de equipaje, accesorios para prendas de ropa, tiendas de acampada, equipamiento para exterior y tapicerías.