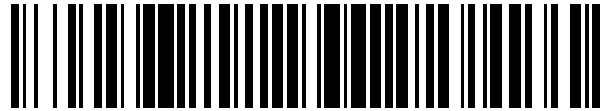


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 945**

51 Int. Cl.:

**C14C 3/10**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 08154833 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2014 EP 2110446**

54 Título: **Curtido de cueros y pieles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.04.2014**

73 Titular/es:

**C & J CLARK INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)  
40 High Street  
Street Somerset, BA 16 0EQ, GB**

72 Inventor/es:

**BOOTH, STUART**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 453 945 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**

Curtido de cueros y pieles

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para curtir cueros o pieles.

**5 Antecedentes de la invención**

El curtido de cueros o pieles para producir cuero es un procedimiento antiguo utiliza la propiedad de cueros o pieles de absorción de productos químicos de curtido que evitan putrefacción, incrementan su resistencia a humedad y promueven la flexibilidad.

10 El procedimiento de curtido implica la reacción de los productos químicos de curtido con fibras de colágeno presentes en el cuero o piel. Los productos químicos de curtido más comunes son compuestos basados en cromo (por ejemplo sulfato de cromo), productos químicos de curtido sintético, alumbre, aldehídos (por ejemplo formaldehído) y composiciones de curtido vegetales.

15 Las composiciones de curtido vegetales están compuestas de compuestos polifenólicos, con las propiedades de curtido relacionadas con el tamaño de la molécula y el número de grupos -OH fenólicos. Las composiciones de curtido vegetales se refieren a veces como "taninos". Aunque el término "tanino" hace referencia al uso antiguo de algunos taninos en el procedimiento de curtido, el término se aplica ahora ampliamente a cualquier compuesto polifenólico grande derivado de plantas que contiene suficientes hidroxilos y otros grupos adecuados (por ejemplo grupos carboxilo) para formar complejos fuertes con macromoléculas si tales compuestos se han usado previamente o no para curtir cueros o pieles.

20 Los taninos vegetales usados en tinción se derivan de corteza de árboles, en particular, la corteza del roble, castaño, quebracho y mimosa.

El documento FR-A-926892 divulga el curtido de cueros o pieles con extractos acuosos de torta de aceite pulverizada de residuos de frutos del olivo.

El documento DE-C-905054 divulga el uso de frutos de mirobálano en el curtido de cuero.

25 El documento JP 2002180099A divulga el curtido de cueros o pieles con extractos de taninos de la vaina de los frutos de tara.

Existe la necesidad de procedimientos de taninos mejorados que tengan un impacto medioambiental menor y aun así proporcionen cuero de buena calidad.

Es un objeto de la presente invención abordar esta necesidad.

**30 Sumario de la invención**

La presente invención proporciona de acuerdo con lo anterior, en un primer aspecto, un procedimiento de curtido de cueros o pieles, comprendiendo el procedimiento una etapa de curtido frutal de poner en contacto, durante un tiempo predeterminado y a una temperatura predeterminada, un cuero o piel con un licor de curtido que comprende un extracto frutal de curtido, caracterizado porque el extracto frutal de curtido se deriva de manzanas de sidra y en el que el licor de curtido también comprende uno o más agentes de curtido vegetales o sintéticos y porque la etapa de curtido frutal es una etapa de re-curtido frutal, el tiempo predeterminado es desde 6 hasta 48 horas y la temperatura predeterminada es desde 25 °C hasta 85 °C.

La ventaja de usar un extracto de curtido frutal es que es posible usar frutas que están fácilmente disponibles y no implica la tala, por ejemplo, de árboles sino que las frutas son un recurso renovable anualmente.

40 La fruta es una fruta comestible. Esto es ventajoso debido a que se producen frutas comestibles en grandes cantidades y está disponible una gran cantidad de residuos de fruta comestible.

La fruta puede ser una fruta carnosas.

Las frutas son de la subfamilia Maloideae (también conocida como Pomoideae).

45 Las frutas de Maloideae se producen en grandes cantidades por todo el mundo y contienen típicamente cantidades relativamente grandes de compuestos polifenólicos. La fruta es un pomo, en particular, una manzana. Se sabe que las manzanas contienen compuestos polifenólicos, incluyendo quercetina, catequina, ácido gálico, floretina y ácido clorogénico. Sorprendentemente, se ha descubierto que estos compuestos tienen propiedades que los hacen adecuados para usar en curtido de cueros o pieles. Las manzanas son particularmente ventajosas debido a que las industrias de la manzana, del zumo de manzanas y de la sidra (siendo sidra una bebida alcohólica producida a partir de manzanas) producen grandes cantidades de manzanas y de productos de desecho, muchos de los cuales contendrán

estos compuestos polifenólicos.

5 El contenido de compuestos polifenólicos en manzanas depende mucho de la variedad de la manzana, así como del clima y de otras condiciones de crecimiento. Típicamente, las manzanas cultivadas en regímenes de nitrógeno bajo o en condiciones ambientales adversas tienen a contener más compuestos polifenólicos. Estos compuestos están también incrementados en cantidad si los nutrientes están restringidos durante la temporada de crecimiento de la manzana. Hay también una posibilidad de usar manzanas inmaduras que típicamente contienen cantidades más altas de compuestos polifenólicos.

10 El tipo de manzana es una manzana de sidra. El uso de manzanas de sidra es ventajoso debido a que muchas manzanas de sidra contienen cantidades altas de compuestos polifenólicos y también porque, típicamente, la pulpa de la manzana tiene una estructura fibrosa que hace más fácil extraer el zumo.

15 Hay un gran número de variedades de manzana de sidra creciendo, por ejemplo, en Inglaterra. De estas variedades, las variedades preferidas para usar en el procedimiento de la presente invención son las manzanas de sidra agrídulces y acerbas. Las manzanas agrídulces imparten el aroma característico de las sidras del suroeste de Inglaterra y son típicamente bajas en compuestos ácidos y altas en compuestos polifenólicos (el componente "tanino" de la sidra). Las manzanas acerbas son relativamente altas tanto en compuestos ácidos como en compuestos polifenólicos. Ejemplos de variedades de manzanas agrídulces o acerbas incluyen Michelin o Dabinett.

Preferentemente, el procedimiento de la presente invención comprende una o más etapas de curtido adicionales. Estas etapas de curtido pueden ser etapas de curtido vegetal o sintético y pueden tener lugar bien antes o bien después de la etapa de curtido frutal.

20 El procedimiento puede comprender también adicionalmente una o más de las siguientes etapas después de la etapa de curtido frutal: neutralización, engrasado, fijación y finalización. De forma similar, el procedimiento puede comprender una o más de las siguientes etapas antes de la etapa de curtido frutal: remojado, encalado y/o depilado, descamado, corte, conservado, escurrido y rasurado.

25 En una realización preferida de la presente invención, la etapa de curtido frutal es una etapa de re-curtido frutal. En esta realización, la etapa de curtido frutal tiene lugar después de una primera etapa de curtido que, como se discute anteriormente, puede implicar un agente de curtido vegetal (por ejemplo extracto de corteza o madera de castaño, roble, mimosa u otro árbol) o un agente de curtido sintético.

Puede haber una o más etapas de curtido antes de la etapa de re-curtido frutal.

30 El licor de curtido también comprende uno o más agentes de curtido vegetales o sintéticos además del extracto de curtido frutal. Típicamente, el extracto de curtido frutal estaría entre el 20 y el 60 % del licor de curtido usualmente por peso, ocasionalmente por volumen. Preferentemente, el extracto de curtido frutal estaría entre el 25 y el 50 %, más preferentemente entre el 25 y el 40 % del licor de curtido. Si el extracto de curtido frutal seco fue para usarse después del extracto de curtido frutal seco (por ejemplo, secado por pulverización) debería estar entre el 5 y el 25 %, preferentemente entre el 5 y el 20 % y lo más preferentemente entre el 5 y el 15 % del licor de curtido en peso.

35 Ello es ventajoso si el tiempo predeterminado implicado en la etapa de curtido frutal es desde 6 hasta 48 horas, preferentemente desde 6 hasta 36 horas y más preferentemente desde 12 hasta 24 horas. La temperatura predeterminada es preferentemente desde 25 hasta 85 °C, más preferentemente desde 25 hasta 50 °C, lo más preferentemente desde 25 hasta 40 °C.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el extracto de curtido frutal es obtenible preferentemente por extracción acuosa de fruta reducida a pulpa a temperatura elevada. Los procedimientos de extracción alternativos que se pueden usar incluyen extracción de disolvente o extracción acuosa hirviendo a presión.

El beneficio de la extracción acuosa a temperatura elevada no a presión es principalmente uno de coste pero ello también reduce la probabilidad de degradación del compuesto polifenólico en el extracto de frutas.

45 La temperatura elevada está preferentemente entre 40 y 100 °C, más preferentemente entre 50 y 80 °C y lo más preferentemente entre 50 y 75 °C.

La fruta reducida a pulpa de la que se obtiene el extracto de curtido frutal en la realización más preferida es pulpa de manzana bien antes o bien después del prensado del zumo para la sidra. La pulpa de manzana puede ser bien pulpa húmeda o bien pulpa seca (por ejemplo pulpa secada por pulverización) o una mezcla de las dos.

#### **Descripción detallada de la invención**

50 La invención se ilustrará ahora por una descripción detallada de un procedimiento de curtido de cueros bovinos usando extractos de curtido frutales derivados de manzanas.

En la producción de sidra, las manzanas se lavan antes de molienda (pulverización) de tal forma que las hojas, ramas, cieno, etc. se retiran. El residuo de pulpa húmedo después de prensar es inestable y susceptible de ataque

microbiológico y así se seca por pulverización usualmente en el plazo de minutos tras el prensado para prolongar el tiempo de almacenaje. El residuo requiere almacenaje en seco en una habitación/un área oscurecida para evitar oxidación por luz.

5 Se llevaron a cabo pruebas usando extracción acuosa simple de residuo de manzanas húmedo o seco calentando el agua a 70 °C, extracción acuosa a presión y extracción de disolvente. El contenido en taninos se midió usando el procedimiento de STLC Oficial y el procedimiento de Valoración de Permanganato de Lowenthal (como se usa en la industria de la sidra). Hay una diferencia en el contenido de taninos entre los residuos de manzana húmedos y los residuos de manzana secos. Los resultados mostraron que para el residuo de manzanas seco (usando la Valoración de Permanganato de Lowenthal) el contenido de taninos es aproximadamente 0,06 % en peso comparado con  
10 aproximadamente el 0,04 % en peso para el residuo de manzanas húmedo.

No resultó ventajoso usar las vías de extracción más caras por hervido acuoso a presión o por extracción de disolvente (usando por ejemplo tolueno) de tal forma que se eligió la extracción de agua calentada simple (70 °C). Este sistema acuoso da varias ventajas ambientales incluyendo evitar la necesidad de retirar el disolvente por destilación y de mantener el COD más bajo.

### 15 Procedimiento de extracción de taninos

El residuo de manzanas secado por pulverización se pesa y se introduce dentro de un tambor de procesamiento de curtido. Se añade un 700 % de agua (en relación al peso de residuo de manzanas) a 74 °C y el tambor se hace funcionar para obtener una mezcla homogénea. Después de 5 minutos la temperatura se comprueba y se añade un  
20 120 % adicional de agua a 80 °C. En esta fase el extracto es una suspensión viscosa a temperatura de 60 °C. El procesamiento se hace funcionar durante 2,5 horas adicionales con monitorización continua de temperatura y apariencia.

En la finalización de la extracción, se añade el 0,08 % de biocida (Myacid AS) para reducir el potencial para putrefacción. El procedimiento se hace funcionar durante 10 minutos adicionales y se deja enfriar durante toda una noche.

25 El día siguiente, el tambor se hace funcionar durante 10 minutos para remezclar el extracto que se mezcla después usando bien una técnica de tornillo de Arquímedes o bien prensa de filtro. Para evitar putrefacción, se añaden al líquido extraído final, un 0,04 % adicional de biocida y un 0,04 % de fungicida. En total 80 kg de pulpa secada dan como resultado aproximadamente 220 kg de extracto de taninos líquido obtenido con un contenido de humedad del 96 % en peso y con sólidos no filtrados al 4 %. El análisis (de la fase líquida) indicó un contenido en taninos del 1-2 % en peso.

### 30 Procedimiento de curtido

El extracto de taninos líquido obtenido de la extracción de manzanas se usa en combinación con taninos vegetales y sintanos para curtir cueros bovinos para producir cuero.

#### 1. Preparación

35 Los cueros se preparan para curtir usando el procedimiento de ribera convencional de remojo, encalado, descamado, corte y conservado. Después se escurren y se someten a rasurado a 1,1-1,2 mm de sustancia y se sitúan dentro de un tambor que contiene agua al 150 % y ácido oxálico al 0,5 % para minimizar la tinción con hierro. Se lavan con agua a 20 °C y se preparan para curtido.

#### 2. Curtido

40 Durante el procedimiento de curtido la fibra de colágeno se estabiliza y se convierte a cuero por la acción de reticulación de los agentes de curtido que hacen que el cuero no vuelva a ser susceptible de putrefacción. El curtido también incrementa la resistencia a la tracción y la resistencia al calor.

45 Tras el procedimiento de lavado, el cuero se pre-tiñe usando agua al 70 %, Paraleno PGS al 2 % y Sellasol SL al 2 %. Estos sintanos ayudan a la penetración de los productos químicos de curtido vegetales. Esto está seguido por los taninos vegetales principales usando ATO de quebracho al 10 %, Mimosa al 5 % y Castaño al 5 %. Este procedimiento dura durante 60 minutos a 20 °C.

#### 3. Re-curtido con manzanas

50 Tras este curtido principal, el re-curtido con manzanas se lleva a cabo en un procedimiento aparte usando agua al 100 %, extracto de curtido de manzanas líquido al 45 %, Castaño al 5 %, Fitapor GT al 5 %, 1,5 % de Manacryl SRG y 1 % de Dermadol ID. Así se usan una mezcla de tanino de manzanas y de agentes de re-curtido vegetal convencional y un re-curtido de resinas. Este procedimiento tiene lugar a 30 °C durante 6 horas y se hace funcionar después de forma intermitente durante toda una noche (5 minutos/hora). El procedimiento de re-curtido mejora la sensación que produce y el manejo del cuero, carga las partes más flojas del cuero, mejora la resistencia a bases, la transpiración y las características de resistencia al desgaste generales.

4. Neutralización

Tras el re-curtido, se da de nuevo un lavado de ácido oxálico ligero para minimizar el riesgo de tinción de hierro, usando agua al 100 % a 30 °C y ácido oxálico al 0,5 % durante 30 minutos. Esto está seguido por neutralización con agua al 50 % a 40 °C, formiato de sodio al 2 % y Dermaflex FR al 4 %/C para obtener pH 4,5-4,8. Esto ayuda a la penetración del engrasado subsiguiente.

5

5. Engrasado

El engrasado es una combinación de Dermadol BK al 8 %, Dermadol MC al 3,5 %, Dermadol ID al 1,5 % y Tresin ML Liq al 5 % durante 60 minutos. Los cueros se engrasan para lubricar las fibras y lograr características específicas de producto de suavidad y caída.

10 6. Fijación

Al final del procedimiento, se da a los cueros un último lavado con ácido oxálico y un poco de sintano para secar la superficie. El tratamiento final es fijación de los productos químicos con Remsol ALM al 1 % y ácido fórmico al 1 %.

El procedimiento de las etapas 1 a 6 se describe adicionalmente en la Tabla 1.

7. Finalización

15 Para potenciar la apariencia del cuero y proporcionar las características de funcionamiento esperadas, las operaciones de finalización se llevan a cabo. Se lleva a cabo una gama de operaciones de finalización mecánicas tales como pulido/desempolvado, molienda en seco (ablandamiento mecánico) y refinamiento. Un revestimiento de superficie se aplica también para proporcionar protección, sensación al tacto, color y brillo y para cumplir los requerimientos del cliente.

20 8. Cuero producido por el procedimiento

El cuero producido por el procedimiento de acuerdo con la invención es de excelente calidad con propiedades muy similares de flexibilidad y otras propiedades a cuero producido usando un procedimiento convencional.

Secado por pulverización de extracto de curtido líquido

25 Se llevaron a cabo pruebas usando extracto de curtido líquido que se ha secado por pulverización. Una muestra de 5 kg de extracto de curtido líquido de manzanas se secó por pulverización produciendo aproximadamente 50 g de extracto secado por pulverización. El extracto secado por pulverización se puede usar en el procedimiento de curtido en lugar del extracto de curtido líquido, con ventajas importantes en reducir dilución y permitir así un contenido en taninos de frutas incrementado en el procedimiento de curtido.

**Tabla 1: Procedimiento de curtido**

Operación de etapa n.º:	Producto químico	%	Tiempo, minutos	T (°C)	pH	Comentarios
	Agua	150		20		
	Ácido oxálico	0,5	20			
Drenar y lavar						
	Agua	70		20		
	Paraleno PGS	2				
	Sellasol SL	2	30			
<b>Curtido</b>						
	ATO de quebracho	10				
	Mimosa	5				
	Corteza de castaño	5	60	20		
Drenar						
<b>Re-curtir</b>						

ES 2 453 945 T3

(continuación)

Operación de etapa n.º:	Producto químico	%	Tiempo, minutos	T (°C)	pH	Comentarios
<b>Re-curtir</b>						
	Agua	100				
	Extracto de manzanas	45				
	Corteza de castaño	5				
	Fitapor GT	5				
	Manacryl SRG	1,5				
	Dermadol ID	1	6 horas + 5 minutos/hora	30		Hacer funcionar automáticamente durante toda una noche
Drenar						
	Agua	100		30		
	Ácido oxálico	0,50				
<b>Re-curtir</b>						
Drenar y lavar						
<b>Neutralizar</b>						
	Agua	50		40		
	Formiato sódico	2				
	Dermaflex FR/C	4	15			pH 4,5-4,8
<b>Engrasar</b>						
	Dermadol BK	8				
	Dermadol MC	4				
	Dermadol ID	2				
	Tresin MG Liq	5	60			
	Ácido oxálico	0,3				
<b>Re-curtir</b>						
	Remsol ALM	1	15			
<b>Fijación</b>						
	Ácido fórmico	1	20			

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de curtido de cueros o pieles, comprendiendo el procedimiento,  
una etapa de curtido frutal de poner en contacto, durante un tiempo predeterminado y a una temperatura  
predeterminada, un cuero o piel con un licor de curtido que comprende un extracto frutal de curtido, **caracterizado**  
5 **porque** el extracto frutal de curtido se deriva de manzanas de sidra y en el que el licor de curtido también comprende  
uno o más agentes de curtido vegetales o sintéticos y **porque** la etapa de curtido frutal es una etapa de re-curtido  
frutal, el tiempo predeterminado es desde 6 hasta 48 horas y la temperatura predeterminada es desde 25 °C hasta 85  
°C.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una o más etapas de curtido  
adicionales.
3. Un procedimiento según en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2, que comprende adicionalmente una o más  
de las siguientes etapas después de la etapa de curtido frutal: neutralización, engrasado, fijación y finalización.
- 15 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una o  
más de las siguientes etapas antes de la etapa de curtido frutal: remojado, encalado y/o depilado, descamado, corte,  
conservado, escurrido y rasurado.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una o  
más de las etapas de curtido antes de la etapa de re-curtido frutal.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo predeterminado es  
desde 6 horas hasta 36 horas.
- 20 7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo predeterminado es  
desde 12 horas hasta 24 horas.
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura  
predeterminada es desde 25 °C hasta 50 °C.
- 25 9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura  
predeterminada es desde 25 °C hasta 40°C.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el extracto de curtido de  
frutas es obtenible por extracción acuosa de fruta reducida a pulpa a temperatura elevada.