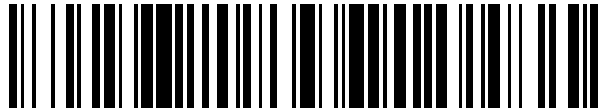


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 981**

51 Int. Cl.:

C14C 9/02 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2006 E 06763840 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 1896620**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de cuero**

30 Prioridad:

23.06.2005 DE 102005029627

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

03.06.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PETROVIC, SUSANNE;
SEITZ, ANDREAS;
DANISCH, PETER;
BETHGE, HARTMUT;
JANSON, WERNER y
BELL, HUBERTUS PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 981 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

Procedimiento para la fabricación de cuero

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuero, caracterizado porque se tratan pieles de animal curtidas en la etapa (A) con un baño acuoso que contiene

- 5 (a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de
 (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
 (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀ y eventualmente hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
 10 (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente,
 (c) eventualmente al menos un emulsionante no iónico sintético,

y en el que el baño acuoso está libre de siliconas.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a formulaciones acuosas libres de silicona y libres de grasas naturales y a su uso.

- 15 Los requerimientos del cuero han aumentado mucho en los años pasados. En particular se establece un mayor valor a solideces físicas buenas tales como solidez a la luz, además baja nebulosidad (evaporación de partes constituyentes volátiles del cuero), bajo amarilleo térmico, bajo contenido en VOC (*volatile organic compounds*) y ausencia de olor.

- 20 En un engrasado convencional de cuero con grasas o aceites naturales se observa con frecuencia que se modifica desventajosamente el cuero engrasado con el tiempo. Por ejemplo puede amarillarse, en particular en el calor, puede obtener un olor desagradable o puede endurecerse posteriormente. Además se observa tras un cierto tiempo de uso ocasionalmente una fuerte eflorescencia de grasas o aceites naturales. Además se crean con frecuencia dificultades con cuerpos engrasados de manera nativa para cumplir los requerimientos de la industria automovilística en cuanto a la nebulosidad, es decir FOG o VOC y migración. (Nebulosidad, norma DIN 75201/ISO6452; static
 25 Headspace RAL-GZ 479 / VDA 277 (PV 3341); dynamic Headspace PB VWL 709 (Method of Daimler-Chrysler)) (solidez a la migración, norma DIN 3353; ensayo de trabajo en clima tropical: migración y estabilidad en almacenamiento, procedimiento de BASF (48 h a 100 °C/ 48 h a 55 °C y 95 % de humedad del aire)) Los agentes de engrasado completamente sintéticos, que prescinden del uso de componentes naturales para garantizar buenas solideces físicas del cuero fabricado, no consiguen en la mayoría de los casos sobre cuero ninguna blandura satisfactoria.

- 30 Una dificultad básica en la fabricación de cuero blando consiste además en no dejar que el cuero se vuelva de flor suelta. Con frecuencia se observa que cuanto más blando se vuelve un cuero, más aumenta el efecto de flor suelta.

- 35 Otra dificultad en el uso de agentes de engrasado naturales se produce durante el engrasado de cueros hidrofobizados. Según un ensayo extendido, el ensayo de Maeser, debe poder soportar el cuero de suficiente calidad al menos 15.000 de las denominadas flexiones Maeser, antes de que pueda detectarse una penetración de agua significativa. Muchos agentes de engrasado naturales alteran la hidrofobización, es decir los valores Maeser que pueden conseguirse habitualmente con un determinado modo de trabajo no pueden conseguirse más cuando el cuero se trató en la recurtición con grasa natural.

- 40 Con agentes de hidrofobización puramente poliméricos no pueden conseguirse tampoco de manera eficaz buenos valores Maeser. Los motivos se encuentran por ejemplo en la calidad variable del cuero, que se ve influida por ejemplo por la calidad de la piel en bruto, además por ejemplo por la calidad del agua, en particular la dureza del agua usada durante la curtición, y otros factores influyentes. Con siliconas puede conseguirse de manera reiterada una mejor calidad; debido a los precios más altos de las siliconas, en comparación con aceites poliméricos, sin embargo son rentables las etapas de hidrofobización costosas con siliconas sólo cuando se desea fabricar cuero de alta calidad para aplicaciones de precios altos.

- 45 Por lo demás se observa que con el uso de siliconas para la hidrofobización se obtiene con frecuencia cuero que tiende al efecto de flor suelta.

- 50 En el documento DE 26 29 748 se divulgan copolímeros de anhídrido maleico y monoolefinas tal como por ejemplo de una α -olefina con una longitud de cadena promedio de 14 a 18 átomos de C, que se usan para la plenitud y el engrasado del cuero. Los respectivos copolímeros se preparan en un disolvente orgánico tal como por ejemplo parafina o dialquibenceno. Mediante el procesamiento no se garantiza que el respectivo disolvente orgánico se separe completamente.

- 55 El documento DE 39 26 167 A1 recalca que es importante que los copolímeros usados a base de olefinas de cadena larga y anhídridos dicarboxílicos etilénicamente insaturados estén libres de disolventes orgánicos, cuando se desea usar éstos para la hidrofobización de cuero y pieles finas. El documento DE 39 26 167 A1 propone por tanto usar copolímeros preparados mediante polimerización en sustancia a base de olefinas de cadena larga y anhídridos

dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

5 El documento WO 95/20056 propone usar soluciones o dispersiones acuosas de copolímeros para el engrasado y la plenitud del cuero, conteniendo las soluciones o dispersiones emulsionantes y copolímero que, por ejemplo, se prepara a partir de anhídridos dicarboxílicos C₄-C₁₂ monoetilénicamente insaturados y monoolefinas C₆-C₄₀. No se observa ningún efecto de hidrofobización perceptible (página 8, línea 35 - 39). Se recalca como ventajoso que no se usan conjuntamente disolventes orgánicos.

10 Existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para fabricar cuero blando con solidez físicas excelentes, con el que se evitaran los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica. Existía además el objetivo de proporcionar formulaciones, con cuya ayuda pudiera fabricarse cuero blando con solidez físicas especialmente buenas.

De acuerdo con esto se encontró el procedimiento definido anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado porque se tratan pieles de animal curtidas en la etapa (A) con un baño acuoso que contiene

15 (a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de
 (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
 (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀ y eventualmente hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
 (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente,
 (c) eventualmente al menos un emulsionante no iónico sintético,

20 y en el que el baño acuoso está libre de siliconas.

Las pieles de animal pueden proceder por ejemplo de ganado bovino, ternera, cerdo u otros animales discrecionales. En el caso de pieles de animal curtidas puede tratarse de pieles de animal enteras o también de partes de pieles de animal, por ejemplo de tiras o mitades de pieles de animal.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención parte de pieles de animal curtidas según procedimientos discrecionales, por ejemplo mediante curtición con polímeros, curtición enzimática, curtición mineral, en particular curtición al cromo con uno o varios compuestos de Cr(III), curtición con compuestos de carbonilo tal como por ejemplo glutardialdehído, curtición con sintanos o curtientes vegetales, curtientes resínicos o combinaciones de los procedimientos de curtición mencionados anteriormente. Preferentemente se parte de pieles de animal curtidas por ejemplo mediante curtición al cromo con uno o varios compuestos de Cr(III), curtición con curtientes resínicos o con
 30 compuestos de carbonilo tales como por ejemplo glutardialdehído. Las pieles de animal usadas como material de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden haberse sometido ya a una o varias etapas de recurtición.

En una forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso de pieles de animal curtidas de piel de animal curtida con compuestos de Cr(III) (*wet blue*).

35 En otra forma de realización preferente de la presente invención se trata en el caso de pieles de animal curtidas de piel de animal curtida de manera libre de cromo, en particular de piel de animal curtida con compuestos de carbonilo tal como por ejemplo glutardialdehído (*wet white*).

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en baño acuoso, por ejemplo con una proporción de baño en el intervalo del 100 % al 300 % en peso, con respecto al peso de rebajado.

40 El baño acuoso usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar un valor de pH en el intervalo de 4,2 a 9,5, preferentemente de 4,5 a 7.

El baño acuoso usado en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa (A) está libre de siliconas, es decir el baño acuoso usado en la etapa (A) no se ha mezclado ni con una ni con varias siliconas.

45 En una forma de realización especial de la presente invención está el baño usado en la etapa (A) libre de grasas naturales, es decir el baño acuoso usado en la etapa (A) no se ha mezclado ni con una ni con varias grasas naturales.

En una forma de realización de la presente invención se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 65 °C, preferentemente de 20 °C a 40 °C.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse en recipientes habituales en curtidería, por ejemplo mediante batanado en barriles, por ejemplo en barriles con módulos, o en tambores girados.

El baño acuoso usado en la etapa (A) contiene

(a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

5 (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido metacónico, ácido citracónico, preferentemente ácido maleico, o un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado, por ejemplo del diéster o preferentemente monoéster alquílico C₁-C₁₀ y en particular del anhídrido. (a1) preferentes son anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y de manera muy especialmente preferente anhídrido maleico,

10 (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀, ramificada o no ramificada, por ejemplo diisobuteno, α -C₁₀H₂₀, α -C₁₂H₂₄, α -C₁₄H₂₈, α -C₁₆H₃₂, α -C₁₈H₃₆, α -C₂₀H₄₀, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈, α -C₃₀H₆₀, α -C₄₀H₈₀, α -trisisobuteno, α -tetraisobuteno y poliisobuteno con un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 250 a 1000 g/mol. Se prefieren especialmente α -C₁₀H₂₀, α -C₁₂H₂₄, α -C₁₄H₂₈, α -C₁₆H₃₂, α -C₁₈H₃₆, α -C₂₀H₄₀, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈ y α -C₃₀H₆₀.

A continuación de la copolimerización puede hidrolizarse y/o neutralizarse al menos parcialmente, por ejemplo mediante reacción con compuesto de metal alcalino básico, con amoníaco o con una o varias aminas orgánicas. Se prefiere hidrolizar y neutralizar al menos parcialmente o de manera cuantitativa con solución acuosa de compuesto de metal alcalino básico en una etapa.

15 Las soluciones acuosas preferentes de compuesto de metal alcalino básico son por ejemplo solución acuosa de hidróxido de potasio, solución acuosa de hidróxido de sodio, solución acuosa de carbonato de sodio o de potasio o de hidrogenocarbonato de sodio o de potasio.

20 Otras bases adecuadas son aminas, no sustituidas o sustituidas con uno hasta cuatro restos orgánicos iguales o distintos. Los restos orgánicos adecuados son por ejemplo fenilo, alquilo C₁-C₁₀, seleccionado de 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, preferentemente alquilo C₁-C₆ lineal, tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, de manera muy especialmente preferente metilo y etilo, y ω -hidroxi-alquilo C₁-C₄, por ejemplo 4-hidroxi-butilo, 3-hidroxi-propilo y en particular 2-hidroxietilo.

Las aminas muy especialmente preferentes son amoníaco, dietilamina, trietilamina, dietanolamina, N-metil-dietanolamina, N-metil-etanolamina, N-n-butil-dietanolamina, N-n-butiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina.

30 En una forma de realización de la presente invención tiene el copolímero (a) un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 800 a 50.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 20.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel del correspondiente copolímero no hidrolizado en THF (tetrahidrofurano) con calibración con poliestireno.

En una forma de realización de la presente invención, la proporción molar de (a1) con respecto a (a2) se encuentra en el intervalo de 0,8 : 1 a 2 : 1.

35 La preparación de copolímeros (a) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención se conoce en sí. Ésta puede realizarse por ejemplo mediante copolimerización por radicales de los comonómeros (a1) y (a2) a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 250 °C, preferentemente en el intervalo de 80 °C a 200 °C. Pueden prepararse los copolímeros (a) usados en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante copolimerización en sustancia o en solución, por ejemplo en una parafina líquida a temperatura ambiente.

40 Si se desea neutralizar al menos parcialmente, entonces puede hacerse reaccionar por ejemplo a temperaturas en el intervalo de preferentemente 20 °C a 150 °C con agua o base acuosa. El intervalo de temperatura preferente para la hidrólisis asciende a de 60 °C a 100 °C.

Preferentemente se hidroliza completamente o en al menos un 95 % en mol.

Ejemplos de copolímeros (a) son copolímeros eventualmente hidrolizados y neutralizados al menos parcialmente con solución de hidróxido de sodio de

45 1 mol de anhídrido maleico y 0,9 mol de diisobuteno
 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de diisobuteno
 1 mol de anhídrido maleico y 0,8 mol de α -C₁₀H₂₀
 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de α -C₁₀H₂₀
 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de α -C₁₂H₂₄
 50 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de α -C₁₆H₃₂
 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de α -C₁₈H₃₆
 1 mol de anhídrido itacónico y 1 mol de α -C₁₈H₃₆
 1 mol de anhídrido maleico y 1 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 1 mol de anhídrido maleico y 0,1 mol de α -C₁₀H₂₀ y 0,9 mol de α -C₃₀H₆₀

- 1 mol de anhídrido maleico y 0,3 mol de α -C₁₂H₂₄ y 0,7 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 1 mol de anhídrido maleico y 0,7 mol de α -C₁₂H₂₄ y 0,3 mol de poliisobuteno con peso molecular M_w 500 g/mol,
 1 mol de anhídrido maleico y 0,3 mol de α -C₁₂H₂₄ y 0,7 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 1 mol de anhídrido maleico y 0,6 mol de α -C₁₂H₂₄ y 0,4 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 5 1 mol de anhídrido maleico y 0,5 mol de α -C₁₆H₃₂ y 0,5 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 1 mol de anhídrido maleico y 0,7 mol de α -C₁₈H₃₆ y 0,3 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄
 1 mol de anhídrido maleico y 0,9 mol de n-olefina C₂₀₋₂₄ y 0,1 mol de poliisobuteno con peso molecular M_w 500 g/mol.

A este respecto, las indicaciones en mol en cada representan la proporción molar.

- 10 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usa además al menos una parafina líquida a temperatura ambiente (b), también denominada aceite de parafina. A las parafinas líquidas a temperatura ambiente pertenecen aceites de parafina brutos, refinados de cera parafínica residual (*slack wax*), parafinas brutas desengrasadas, aceites de parafina semirrefinados o completamente refinados y aceites de parafina oxigenados en cada caso líquidos a temperatura ambiente. Por parafinas se entiende en relación con la presente invención
 15 hidrocarburos saturados, ramificados o preferentemente lineales, cíclicos o preferentemente acíclicos, individuales o preferentemente como mezcla de varios hidrocarburos saturados. Las parafinas en relación con la presente invención son preferentemente mezclas de hidrocarburos C₆-C₃₀ saturados, en particular mezclas de hidrocarburos C₈-C₃₀ saturados.

- 20 En una forma de realización de la presente invención se selecciona parafina líquida a temperatura ambiente (b) de mezclas de hidrocarburos C₆-C₃₀ saturados, en particular mezclas de hidrocarburos C₈-C₃₀ saturados, de los cuales menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 2 % en peso están ramificados y el resto son lineales, que puede determinarse por ejemplo mediante cromatografía de gases.

- 25 En una forma de realización de la presente invención se selecciona parafina líquida a temperatura ambiente (b) de mezclas de hidrocarburos C₆-C₃₀ saturados, en particular mezclas de hidrocarburos C₈-C₃₀ saturados, de los cuales menos del 5 % en peso y preferentemente menos del 2 % en peso son cíclicos y el resto son acíclicos.

En una forma de realización de la presente invención, la parafina líquida a temperatura ambiente (b) tiene una viscosidad dinámica en el intervalo de 0,3 a 100 mPa·s, preferentemente de 0,4 a 50 mPa·s, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10 mPa·s, medida a 20 °C.

- 30 En una forma de realización de la presente invención, la parafina líquida a temperatura ambiente (b) tiene un intervalo de punto de ebullición amplio de 70 °C a 250 °C, preferentemente de 125 °C a 230 °C, determinado a presión normal.

- 35 Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse adicionalmente al menos un emulsionante no iónico sintético (c), que en una forma de realización de la presente invención puede tener un valor HLB en el intervalo de 1 a 20, preferentemente de hasta 18 (valor hidrófilo-lipófilo, determinado según

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M_{ges}}$$

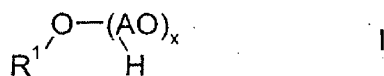
con M_H= peso molecular de la parte de molécula hidrófila y M_{ges}= peso molecular de toda la molécula de emulsionante, descrito en H. Stache, Tensidaschenbuch, Carl Hanser Verlag, Múnich, 1981.

- 40 Puede suprimirse en otra forma de realización de la presente invención el emulsionante no iónico sintético (c) en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 45 En una forma de realización preferente se usan para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención al menos dos emulsionantes no iónicos sintéticos distintos (c1) y (c2), de los que en una forma de realización de la presente invención uno puede presentar un valor HLB en el intervalo de 1 a 10 y el otro puede presentar un valor HLB en el intervalo de 10 a 20, preferentemente de hasta 18. A este respecto ha de prestarse atención en el caso de que se desee usar dos emulsionantes no iónicos sintéticos (b) distintos a que al menos un emulsionante no iónico sintético presente un valor HLB que sea distinto de 10.

- 50 En una forma de realización de la presente invención se seleccionan los emulsionantes sintéticos no iónicos (c) de alcoholes grasos polialcoxilados, oxoalcoholes polialcoxilados, ácidos grasos polialcoxilados, amidas de ácidos grasos polialcoxilados, aminas de ácidos grasos no cuaternizadas polialcoxiladas, monoglicéridos y diglicéridos polialcoxilados así como eventualmente alquilpoliglicósidos polialcoxilados, preferentemente seleccionados de alquilpoliglucósidos y alcoxilatos de ésteres de azúcar.

Ejemplos de alcoholes grasos y oxoalcoholes polialcoxilados especialmente adecuados son aquéllos de fórmula general



en la que las variables se definen tal como sigue:

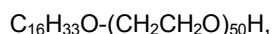
- 5 R^1 alquilo C_6-C_{30} o alquenilo C_6-C_{30} ramificado o no ramificado, preferentemente alquilo C_8-C_{20} o alquenilo C_8-C_{20} , pudiendo presentar alquenilo C_6-C_{30} uno o varios dobles enlaces C-C, que puede o pueden presentar preferentemente la configuración (Z),
- APO óxido de alquileo C_2-C_4 , de manera igual o distinta, por ejemplo óxido de butileno $CH(C_2H_5)CH_2O$, óxido de propileno $CH(CH_3)CH_2O$ y en particular óxido de etileno CH_2CH_2O ,
- 10 x un número en el intervalo de 2 a 100, pudiendo ser x como valor medio (promedio en número) también un número no entero, preferentemente en el intervalo de 2 a 90 y de manera especialmente preferente de 2,5 a 80.

A este respecto, para el caso de que AO represente distintos óxidos de alquileo, pueden estar dispuestos los óxidos de alquileo distintos en bloques o estadísticamente.

- 15 Ejemplos de alcoholes grasos y oxoalcoholes polialcoxilados especialmente adecuados son

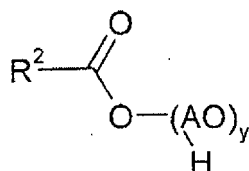
- $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{80}-H$,
 $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{70}-H$,
 $n-C_{13}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{60}-H$,
 $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$,
 20 $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{25}-H$,
 $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{12}-H$,
 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{80}-H$,
 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{70}-H$,
 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{60}-H$,
 25 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$,
 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{25}-H$,
 $n-C_{16}H_{33}O-(CH_2CH_2O)_{12}-H$,
 $n-C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{11}-H$,
 $n-C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{13}-H$,
 30 $n-C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{25}-H$,
 $n-C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$,
 $n-C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_{80}-H$,
 $n-C_{30}H_{61}O-(CH_2CH_2O)_8-H$,
 $n-C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_9-H$,
 35 $n-C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_7-H$,
 $n-C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_5-H$,
 $n-C_{10}H_{21}O-(CH_2CH_2O)_3-H$

y mezclas de los emulsionantes mencionados anteriormente, por ejemplo mezclas de $n-C_{18}H_{37}O-(CH_2CH_2O)_{50}-H$ y $n-$



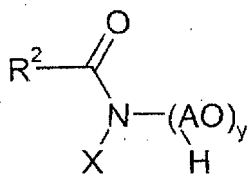
tomándose los índices en cada caso como valores medios (promedio en número).

Los ácidos grasos polialcoxilados y amidas de ácidos grasos polialcoxiladas se seleccionan preferentemente de compuestos de fórmulas generales II a y II b



II a

5



II b

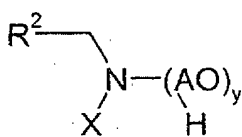
en las que

- 10 R^2 se selecciona de alquilo C_5-C_{29} o alquenilo C_5-C_{29} , preferentemente alquilo C_7-C_{19} o alquenilo C_7-C_{19} , de cadena lineal o ramificado, pudiendo presentar alquenilo C_5-C_{29} uno o varios dobles enlaces C-C que puede o pueden presentar preferentemente la configuración (Z),
- y número en el intervalo de 1 a 50, pudiendo ser y como valor medio (promedio en número) también un número no entero, preferentemente en el intervalo de 3 a 48,
- 15 X hidrógeno o $(AO)_t-H$, siendo t un número en el intervalo de 1 a 50, pudiendo ser t como valor medio (promedio en número) también un número no entero, preferentemente en el intervalo de 3 a 48, y pudiendo ser y t distintos o preferentemente iguales.

Ejemplos de compuestos de fórmula general II a son ácido oleico alcoxilado con en promedio 5,5 equivalentes de óxido de etileno, ácido graso de aceite de sebo etoxilado con en promedio de 3 a 10 equivalentes y aceite de ricino etoxilado con en promedio de 35 a 48 equivalentes, refiriéndose los valores medios en cada caso al promedio en número.

- 20 Ejemplos de compuestos de fórmula general II b son monodecaetoxilato de amida de ácido oleico (AO = óxido de etileno, $y = 10$, X = hidrógeno) y bispentaetoxilato de amida de ácido oleico (AO = óxido de etileno, $y = 5$, X = $(AO)_5$) y bisdecaetoxilato de amida de ácido oleico (AO = óxido de etileno, $y = 10$, X = $(AO)_{10}$).

Ejemplos de aminas de ácidos grasos polialcoxiladas se seleccionan preferentemente de compuestos de fórmula general II c

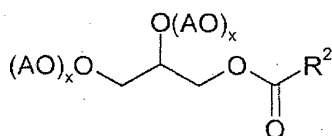


II c

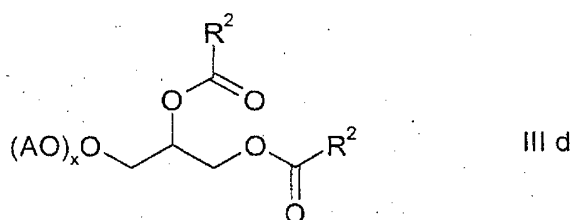
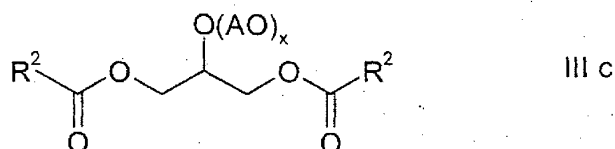
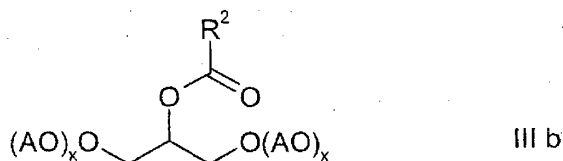
25

en la que las variables se definen tal como anteriormente.

Como ejemplos de monoglicéridos y diglicéridos polialcoxilados se mencionan compuestos de fórmulas generales III a a III d



III a



en las que R^2 y x pueden ser distintos o preferentemente iguales y se definen tal como anteriormente.

- 5 Por alquilpoliglicósidos ha de entenderse en el contexto de la presente invención preferentemente azúcares eterificados en la posición C1 con alcohol C_1-C_{20} , preferentemente con alcohol $C_{12}-C_{20}$, en particular glucosa eterificada en la posición C1 con alcohol C_1-C_{20} , preferentemente con alcohol $C_{12}-C_{20}$. Debido al proceso de preparación están impurificados los alquilpoliglicósidos por regla general con diglicósidos y poliglicósidos con enlace C_1-C_6 , que están eterificados eventualmente con alcohol C_1-C_{20} . En una forma de realización de la presente invención están enlazados 1,3 equivalentes de azúcar con un equivalente de alcohol C_1-C_{20} .

- 10 Por alcoxilatos de ésteres de azúcar ha de entenderse en el contexto de la presente invención preferentemente alcoholes de azúcar mono o poliesterificados con ácidos grasos y alcoxilados con 5 a 80 equivalentes de óxido de alquileo, en particular con óxido de etileno. Los alcoxilatos de ésteres de azúcar preferentes se seleccionan de ácidos grasos de sorbitano alcoxilados, preferentemente sorbitol mono o poliesterificado con ácidos grasos y
15 alcoxilado con 5 a 80 equivalentes de óxido de alquileo, en particular óxido de etileno.

En una forma de realización de la presente invención se separa del baño la piel de animal curtida tratada de acuerdo con la invención tras la realización de la etapa (A), por ejemplo descargándose el baño.

- 20 En otra forma de realización de la presente invención, tras la realización de la etapa (A) se realiza una etapa (B), añadiéndose al menos un compuesto de silicona (d). Para esto se procede preferentemente de modo que se añade al menos un compuesto de silicona (d) al baño, sin separar la piel de animal curtida tratada de acuerdo con la invención del baño de la etapa (A).

Los compuestos de silicona (d) adecuados son por ejemplo compuesto de silicona que contienen grupos carboxilo y mezclas de al menos un compuesto de silicona que contiene grupos carboxilo y un compuesto de silicona libre de grupos carboxilo.

- 25 Ejemplos de compuestos de silicona que contienen grupos carboxilo adecuados como compuesto de silicona (d) llevan por molécula en promedio (promedio en número) al menos uno por ejemplo de uno a 100, preferentemente hasta 10 grupos carboxilo, que pueden estar neutralizados parcial o cuantitativamente con por ejemplo álcali, por ejemplo sodio. A este respecto, el grupo carboxilo o los grupos carboxilo puede o pueden estar unidos por ejemplo a través de un espaciador con una cadena de polisiloxano del compuesto de silicona o de los compuestos de silicona
30 que contiene o que contienen grupos carboxilo, y el grupo carboxilo o los grupos carboxilo puede o pueden asentarse en sitios discrecionales de la cadena de polisiloxano del compuesto de silicona o de los compuestos de silicona que contiene o que contienen grupos carboxilo.

En una forma de realización de la presente invención presenta al menos un compuesto de silicona (d) un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 500 a 100.000 g/mol, preferentemente de 1.000 a 50.000 g/mol.

- 35 En la bibliografía se han descrito numerosos compuestos de silicona que contienen grupos carboxilo, que pueden diferenciarse por ejemplo por el tipo de espaciador, el número de grupos COOH por molécula, el peso molecular y la estructura de la cadena de silicona.

A modo de ejemplo se mencionan para espaciadores:

alquileno C₁-C₁₀₀, preferentemente alquileno C₁-C₂₀, por ejemplo -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₂₀-,

5 alquileno C₁-C₁₀₀, mono o polisustituido con alquilo C₁-C₄ o -CH₂-COOH o fenilo, en el que uno o varios átomos de C no adyacentes pueden estar sustituidos de manera igual o distinta por átomos de oxígeno o grupos NH, por ejemplo -CH(CH₃)-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂-CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -CH(C₆H₅)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -CH₂-CH(CH[CH₃]₂)-, -CH₂-CH(n-C₃H₇)-, -[CH(CH₃)]₂-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-CH(n-C₄H₉)-, -CH₂-CH(t-C₄H₉)-, -CH₂-CH(C₆H₅)-,

-CH₂-O-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂-O-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -[CH₂CH₂-O]₂-(CH₂)₂-, -[CH₂CH₂-O]₃-CH₂CH₂-,

-CH-NH-, -(CH₂)₂-NH-, -(CH₂)₃-NH-, -(CH₂)₄-NH-, -(CH₂)₂-NH-CH₂-, -(CH₂)₂-NH-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-.

10 Otros espaciadores adecuados son arileno C₆-C₂₀, alquilarileno C₇-C₂₁ y cicloalquileno C₅-C₂₀, por ejemplo para-fenileno, meta-fenileno, 1,7-naftileno, 2,6-naftileno, 2-isopropil-para-fenileno, 2-metil-para-fenileno, cis- o trans-1,4-ciclohexileno, cis- o trans-1,2-ciclohexileno, cis- o trans-1,3-ciclopentileno, cis- o trans-1,2-ciclopentileno.

15 Otros ejemplos de compuestos de silicona adecuados se han descrito en los documentos WO 95/22627, EP-A 0 324 345, DE-A 42 40 274, EP-A 638 128, WO 98/21369, EP-A 1 510 554, EP-A 0 095 676, EP-A 0 299 596 y EP 0 415 204.

Los compuestos de silicona libres de grupos carboxilo adecuados son por ejemplo polidimetilsiloxanos y polimetilfenilsiloxanos líquidos a temperatura ambiente.

El compuesto de silicona (d) puede añadirse por ejemplo en una o varias porciones al baño de la etapa (A).

El tratamiento en la etapa (B) puede durar en el intervalo de 30 a 120 minutos.

20 El tratamiento en la etapa (B) puede realizarse con el mismo valor de pH que el tratamiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la etapa (A). Sin embargo puede seleccionarse también un valor de pH que se encuentre en el intervalo de hasta una unidad por encima o por debajo del valor de pH con el que se realiza la etapa (A).

25 En una forma de realización de la presente invención puede añadirse del 0,1 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 2 % en peso de compuesto de silicona (d), con respecto a la piel de animal curtida que va a tratarse (peso de rebajado).

El compuesto de silicona (d) puede añadirse en sustancia o preferentemente en forma de una o varias formulaciones preferentemente acuosas.

30 Durante la realización del procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse, en particular tras la realización de la etapa (A): uno o varios colorantes de cuero habituales, uno o varios recurtientes, en particular curtientes resínicos o curtientes vegetales o curtientes sulfónicos, o mezclas de los recurtientes mencionados anteriormente.

A continuación de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención puede lavarse, colorearse o engrasarse según procedimientos en sí conocidos, u otras fases de trabajo en sí conocidas para la obtención de requerimientos especiales de la moda.

35 Los cueros fabricados según el procedimiento de acuerdo con la invención se caracterizan por buena blandura y especial firmeza de flor, además por flor fina y coloración uniforme. Los cueros, en comparación con cueros engrasados o hidrofobizados de manera convencional con el mismo nivel de blandura, claramente tienen más firmeza de flor y son más plena flor. Adicionalmente se observa en particular cuando se ha realizado también la etapa (B) del procedimiento de acuerdo con la invención que los cueros así fabricados presentan muy buena hidrofobia, en comparación con un tratamiento exclusivamente según la etapa (B) o en baños que contienen silicona desde el principio. Adicionalmente se observa sólo bajo amarilleo térmico o no se observa en absoluto, y los cueros fabricados según el procedimiento de acuerdo con la invención son muy sólidos a la luz y pobres en nebulosidad, los valores de nebulosidad, determinados gravimétricamente según la norma DIN 75201, se encuentran por regla general por debajo de 5 mg. El cuero fabricado según el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado por ejemplo para la fabricación de zapatos y prendas de vestir, sin embargo también para la fabricación de muebles de 40 45 cuero con excelentes solidez a la luz.

A pesar del uso de por ejemplo parafinas de cadena corta y tensioactivos no iónicos no se observan inconvenientes con respecto a la hidrofobización.

50 Otro objeto de la presente invención son formulaciones acuosas libres de silicona y libres de grasas naturales que contienen

(a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

- (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
- (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀

- 5 y eventualmente hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
 (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente,
 (c) eventualmente al menos un emulsionante no iónico sintético.

En una forma de realización de la presente invención están compuestas las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención tal como sigue:

- 10 en el intervalo del 5 % al 40 % en peso, preferentemente del 5 % al 25 % en peso de copolímero (a),
 en el intervalo del 0,1 % al 30 % en peso, preferentemente del 2 % al 20 % en peso de parafina líquida a temperatura ambiente (b) y
 en el intervalo de en total el 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 8 % en peso de emulsionante no iónico sintético (c),
 15 refiriéndose las indicaciones en % en peso en cada caso a la formulación total. El resto es preferentemente agua.

En una forma de realización de la presente invención tienen las formulaciones de acuerdo con la invención un contenido en sólidos en el intervalo del 5 % al 80 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 45 % en peso.

- 20 En una forma de realización especial de la presente invención, en el caso de las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención se trata de emulsiones acuosas con un diámetro de gota promedio en el intervalo de 200 nm a 10 μ m.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de formulaciones de acuerdo con la invención, a continuación denominado también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, caracterizado porque se mezclan entre sí, por ejemplo mediante agitación

- 25 (a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de
 (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
 (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀

- 30 y eventualmente hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
 (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente
 (c) eventualmente al menos un emulsionante no iónico sintético.

En una variante especial del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se mezclan

(a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de

- 35 (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
 (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀

- y eventualmente hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
- (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente y
- (c) eventualmente al menos un emulsionante no iónico sintético, con ayuda de un Ultra-Turrax.

- 40 Tras el verdadero mezclado pueden estabilizarse adicionalmente las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención por ejemplo mediante conducción a través de un homogeneizador de huecos.

- 45 Las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención son muy estables en almacenamiento y son adecuadas de manera excelente para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Otro aspecto es el uso de al menos una formulación acuosa de acuerdo con la invención para la fabricación de cuero. Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de cuero usando al menos una formulación de acuerdo con la invención.

- 50 Otro aspecto de la presente invención es la realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de cuero usando al menos una formulación de acuerdo con la invención. Para ello puede prepararse un baño acuoso, que puede prepararse por ejemplo mediante dilución de la formulación de acuerdo con la invención con agua y puede dejarse actuar sobre la piel de animal curtida.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Las mediciones de Maeser y la absorción de agua se realizaron con un penetrómetro Bally. Las mediciones de Maeser se realizaron de acuerdo con la norma DIN 35338 en cada caso como determinaciones dobles. La absorción de agua estática se realizó en una deformación por recalcado del 15 % y se indicó en % en peso, con respecto al cuero acabado. La coloración se examinó mediante inspección óptica.

5 1. Preparación de los materiales de partida

1.1 Preparación de una formulación de acuerdo con la invención F.1

Se introdujeron mediante agitación 100 g de un copolímero alterno (a-1) de anhídrido maleico (a1-1) y α -n-C₁₈H₃₈ (a2-1) con un peso molecular promedio M_n de 5.000 g/mol en 500 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio calentada hasta 90 °C, que contenía por unidad de anhídrido maleico de (a-1) 1,2 equivalentes de hidróxido de sodio.

Se dispuso la solución anteriormente descrita de sal de sodio de (a-1) en un recipiente agitador y se añadieron

(c-1.1) 15 g de un etoxilato de oxoalcohol (n-C₁₁H₂₃-OH, etoxilado con 2,6 equivalentes de óxido de etileno), valor HLB: 8,

(c-2.1) 15 g de un etoxilato de oxoalcohol (n-C₁₁H₂₃-OH, etoxilado con 9,1 equivalentes de óxido de etileno), valor HLB: 14

y después

(b-1) 80 g de una parafina con un intervalo de punto de ebullición de 125 °C a 230 °C, determinado con presión atmosférica, y una viscosidad dinámica de 1,44 mPa·s, determinada a 20 °C. (b-1) era una mezcla de varios hidrocarburos saturados acíclicos, la proporción de hidrocarburos saturados acíclicos ramificados estaba por debajo del 2 % en peso (cromatografía de gases), con respecto a la cantidad total de (b-1).

Se agitó durante un espacio de tiempo de 30 minutos y se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención F.1 con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La formulación acuosa de acuerdo con la invención F.1 no contenía ni grasas naturales ni silicona.

1.2 Preparación de una formulación de acuerdo con la invención F.2

Se introdujeron mediante agitación 100 g de un copolímero alterno (a-2) de 1 equivalente de anhídrido maleico (a1-1), 0,5 equivalentes de α -n-C₁₆H₃₂ (a2-2) y 0,5 α -n-olefina C₂₀₋₂₄ (a2-3) con un peso molecular promedio M_n de 6.000 g/mol en 500 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio calentada hasta 90 °C, que contenía por unidad de anhídrido maleico de (a-2) 1,2 equivalentes de hidróxido de sodio.

Se dispuso la solución anteriormente descrita de sal de sodio de (a-2) en un recipiente agitador y se añadieron

(c-1.1) 15 g de un etoxilato de oxoalcohol (n-C₁₁H₂₃-OH, etoxilado con 2,6 equivalentes de óxido de etileno), valor HLB: 8,

(c-2.1) 15 g de un etoxilato de oxoalcohol (n-C₁₁H₂₃-OH, etoxilado con 9,1 equivalentes de óxido de etileno), valor HLB: 14

y después

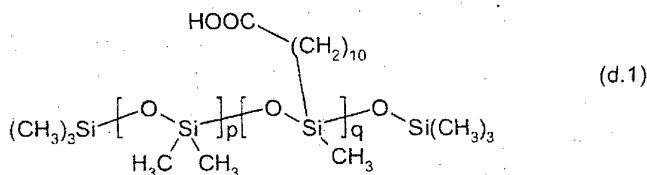
(b-1) 80 g de una parafina con un intervalo de punto de ebullición de 125 °C a 230 °C, determinado con presión atmosférica, y una viscosidad dinámica de 1,44 mPa·s, determinada a 20 °C. (b-1) era una mezcla de varios hidrocarburos saturados acíclicos, la proporción de hidrocarburos saturados acíclicos ramificados estaba por debajo del 2 % en peso (cromatografía de gases), con respecto a la cantidad total de (b-1).

Se agitó durante un espacio de tiempo de 30 minutos y se obtuvo la formulación acuosa de acuerdo con la invención F.2 con un contenido en sólidos del 35 % en peso. La formulación acuosa de acuerdo con la invención F.2 no contenía ni grasas naturales ni silicona.

1.3 Preparación de una emulsión de un compuesto de silicona (d-1)

En un recipiente de 2 l con agitador se mezclaron:

150 g del compuesto de silicona (d-1), viscosidad cinemática 600 mm²/s a 23 °C, de fórmula



como co-condensado estadístico con $q = 3$ y $p = 145$ (en cada caso valores promedio), 130 g de N-oleilsarcosina,
 15 g de NaOH (sólido)
 153 g de ceras parafínicas residuales (36/38 °C; Shell)
 5 450 ml de agua

La emulsión resultante de compuesto de silicona (d-1) tenía un valor de pH de 8,5.

2. Tratamiento de piel de animal curtida

Las indicaciones en % en peso se refieren a continuación al peso de rebajado, si no se indica lo contrario.

2.1 Ejemplo de aplicación A

10 Se mezcló cuero de ganado bovino curtido al cromo (*wet blue*) de espesor de rebajado de 2,0 a 2,2 mm en un barril giratorio con módulos separadores de flujo con un 100 % en peso de agua y se acidificó con un 2 % en peso de formiato de sodio y un 0,8 % en peso de NaHCO_3 hasta un valor de pH de 5,3. Después se lavó con agua y después se mezcló con un 100 % en peso de agua (35 °C). Se mezcló con un 4 % en peso de la formulación de acuerdo con la invención F.1 y se dejó actuar con giro ocasional del barril. Tras un tiempo de actuación de 40 minutos se añadió un 2 % en peso de un curtiente resínico (producto de condensación de melamina-formaldehído) y se dejó actuar durante una duración de 40 minutos con giro ocasional del barril. A continuación se añadió: un 3 % en peso de curtiente sulfónico del documento EP-B 0 459 168, ejemplo K1, y un 3 % en peso de un extracto de mimosa habitual en el comercio y se batanó durante una duración de 60 minutos. A continuación se dosificó un 2 % en peso de una solución acuosa al 50 % en peso (contenido en sólidos) de colorantes, cuyos sólidos estaban compuestos tal como sigue:

70 partes en peso de colorante del documento EP-B 0 970 148, ejemplo 2.18,
 30 partes en peso de Acid Brown 75 (complejo de hierro), índice de color 1.7.16;

25 y se batanó durante otros 60 minutos. A continuación se añadió un 4 % en peso de emulsión de compuesto de silicona (d-1) del ejemplo 1.2. Se batanó durante otra hora, se acidificó con ácido fórmico hasta un valor de pH de 3,6 y se lavó con agua.

A continuación se fijó la coloración mediante batanado de 90 minutos en un barril de curtición en presencia de un 3 % en peso de curtiente de cromo (sulfato de Cr(III) básico).

Se lavó de nuevo, se estiró mecánicamente, se secó y se acabó según procedimientos en sí conocidos. Se obtuvo cuero fabricado de acuerdo con la invención L.1.

30 Para la comparación se procedió tal como se ha descrito anteriormente, sin embargo se usó en lugar de la formulación de acuerdo con la invención F.1 una cantidad igual (con respecto al sólido) del 4 % de una solución acuosa al 30 % en peso, neutralizada parcialmente con NaOH, de un homopolímero de ácido acrílico con los siguientes datos analíticos: M_n aproximadamente 10.000 g/mol, valor de pH 5,1. Se obtuvo el cuero de comparación V-L.2.

35 Comparación óptica: la coloración del cuero fabricado según el procedimiento de acuerdo con la invención L.1 era más uniforme y homogénea que la de V-L.2. El cuero L.1 era claramente más blando y tenía más firmeza de flor y tenía una muy buena plenitud. Además no se mostró tampoco tras varios días ninguna tendencia a la nebulosidad y al amarilleo térmico.

Ensayo según Maeser:

40 L.1: aproximadamente 27.000 flexiones hasta la penetración de agua,
 V-L.2: 300 flexiones hasta la penetración del agua.

2.2 Ejemplo de aplicación B)

45 Se mezcló cuero de ganado bovino curtido al cromo (*wet blue*) de espesor de rebajado de 1,0 a 1,2 mm en un barril giratorio con módulos separadores de flujo con un 100 % en peso de agua y se acidificó con un 2 % en peso de formiato de sodio y un 0,8 % en peso de NaHCO_3 hasta un valor de pH de 5,3. Después se lavó con agua y después se mezcló con un 100 % en peso de agua (35 °C). Se mezcló con un 4 % en peso de la formulación de acuerdo con la invención F.2 (adición 1) y se dejó actuar con giro ocasional del barril. Tras un tiempo de actuación de 40 minutos se añadió un 2 % en peso de un curtiente resínico (producto de condensación de melamina-formaldehído) y se dejó actuar durante una duración de 40 minutos con giro ocasional del barril. A continuación se añadió otro 8 % en peso de formulación de acuerdo con la invención F.2 (adición 2) y se batanó durante otros 60 minutos. A continuación se acidificó con un 80 % en peso de ácido fórmico hasta un valor de pH de 3,6, se batanó durante otros 30 minutos y se lavó con agua.

Se estiró mecánicamente, se secó y se acabó según procedimientos en sí conocidos. Se obtuvo cuero fabricado de acuerdo con la invención L.3.

5 Para la comparación se procedió tal como se ha descrito anteriormente, sin embargo se usó en lugar de la formulación de acuerdo con la invención F.2 en la primera adición un 14 % en peso de una dispersión acuosa al 30 % en peso, neutralizada parcialmente con NaOH (valor de pH 5,3) de poli(ácido metacrílico) (M_w 10.000 g). Se obtuvo el cuero de comparación V-L.4 y se suprimió la adición 2.

10 Comparación óptica: el cuero L.3 era claramente más plena flor y tenía más firmeza de flor que el cuero de comparación V-L.4 y tenía una muy buena plenitud con blandura comparable. Además no mostró ninguna tendencia a la nebulosidad (valores de nebulosidad de manera gravimétrica 2 - 2,5 mg según la norma DIN 75201). El amarilleo térmico (6 días a 100 °C, evaluación según escala de grises) era en el cuero L.3 (nota 6) claramente más bajo que en el cuero de comparación V-L.4 (nota 2 - 3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de cuero, **caracterizado porque** se tratan pieles de animal curtidas en la etapa (A) con un baño acuoso que contiene
- 5 (a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
- (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀ y dado el caso hidrólisis y/o neutralización al menos parcial, (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente,
- 10 (c) al menos un emulsionante no iónico sintético,
- y en el que el baño acuoso está libre de siliconas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usan al menos dos emulsionantes no iónicos sintéticos (c1) y (c2).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** después de la preparación conforme a la etapa (A) se añade en la etapa (B) al menos un compuesto de silicona (d).
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el copolímero (a) presenta un peso molecular M_w en el intervalo de 800 a 50.000 g/mol.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al menos un emulsionante no iónico sintético (c) se selecciona de alcoholes grasos polialcoxilados y oxoalcoholes polialcoxilados.
- 20 6. Formulación acuosa libre de silicona y libre de grasas naturales, que contiene copolímero (a) en el intervalo del 5 % al 40 % en peso, que puede obtenerse mediante copolimerización de
- (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
- (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀ y dado el caso hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
- 25 parafina líquida a temperatura ambiente (b) en el intervalo del 0,1 % al 30 % en peso y emulsionante no iónico sintético (c) en el intervalo de en total del 0,5 % al 10 % en peso refiriéndose las indicaciones en % en peso en cada caso a la formulación total.
7. Procedimiento para la preparación de formulaciones según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se mezclan entre sí
- 30 (a) al menos un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización de
- (a1) al menos un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado o al menos un derivado de un ácido dicarboxílico C₄-C₈ etilénicamente insaturado y
- (a2) al menos una α -olefina C₈-C₁₀₀ y dado el caso hidrólisis y/o neutralización al menos parcial,
- 35 (b) al menos una parafina líquida a temperatura ambiente
- (c) al menos un emulsionante no iónico sintético.
8. Uso de al menos una formulación según la reivindicación 6 para la fabricación de cuero.
9. Procedimiento para la fabricación de cuero usando al menos una formulación según la reivindicación 6.
- 40 10. Procedimiento para la fabricación de cuero según una de las reivindicaciones 1 a 5 usando al menos una formulación según la reivindicación 6.